UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

N° d'ordre 5

Année 1948

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR DOCTEUR

PAR

Jean LELEU

Ingénieur Chimiste I.C.T.

1re Thèse. - Contribution à l'étude de nouveaux dérivés du monovinylacétylène.

2e Thèse. - Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le *devant la commission d'examen*

MM. MIGNONAC, *Président*
BEDOS, TRICHE } *Examinateurs*

ANGERS
L'IMPRIMERIE DE L'ANJOU
21, Boulevard Gaston-Dumesnil, 21

1948

UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

N° d'ordre
5

Année 1948

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR DOCTEUR

PAR

Jean LELEU

Ingénieur Chimiste I.C.T.

1re Thèse. - Contribution à l'étude de nouveaux dérivés du monovinylacétylène.

2e Thèse. - Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le *devant la commission d'examen*

MM. MIGNONAC, *Président*
BEDOS, TRICHE } *Examinateurs*

ANGERS
L'IMPRIMERIE DE L'ANJOU
21, Boulevard Gaston-Dumesnil, 21

1948

UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

FACULTÉ DES SCIENCES

PERSONNEL

Administration :

MM. DUPOUY ..... Doyen.
MIGNONAC ..... Assesseur.

Honorariat :

DELTHEIL ..... Recteur honoraire, Doyen honoraire.
DOP ..... Doyen honoraire.
JACOB ..... Professeur honoraire.
DRACH ..... Professeur honoraire.
BOUASSE ..... Professeur honoraire.
SOURISSEAU ..... Professeur honoraire.
CLARENS ..... Professeur honoraire.
CAMICHEL ..... Professeur honoraire, Membre de l'Institut.
MENGAUD ..... Professeur honoraire.
BUHL ..... Professeur honoraire.

Professeurs :

ROY ..... Mécanique Rationnelle et appliquée, correspondant de l'Institut.
DELTHEIL ..... Calcul Différentiel et Intégral.
VANDEL ..... Zoologie.
CATHALA ..... Chimie, physique et électrochimie.
MIGNONAC ..... Chimie générale.
DESPAX ..... Zoologie appliquée et Hydrobiologie.
ESCANDE ..... Mécanique des fluides.
JACQUES ..... Mathématiques générales.
DUPOUY ..... Physique générale.
PICHOT ..... Physique générale.
GAUSSEN ..... Botanique.
CASTERAS ..... Géologie.
BEDOS ..... Chimie.
CHALAUD ..... Botanique agricole.
CAPDECOMME ..... Minéralogie.

Professeurs sans chaire :

NOUVEL ..... Zoologie.
DUPIN ..... Electrotechnique.
TESSIE-SOLIER ..... Electrotechnique.
GALLAIS ..... Chimie.
MORQUER ..... Botanique.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Maîtres de conférences :

RIVALS ..... Agriculture.
DIXMIER ..... Mathématiques.
CALAS ..... Chimie.
MERIGOUX ..... Physique.
BRAIZOT ..... Physiologie.

Chargé de cours :

PALOQUE ..... Astronomie.

Chargé de conférences :

DURAND ..... Astronomie.

Secrétariat :

DUCROS ..... Secrétaire.

A MA MERE

A MON PERE

A MON FRERE MARCEL

ET

A MON FRERE JACQUES

A MA FIANCEE

A MON MAITRE

M. GEORGES MIGNONAC

Professeur à la Faculté des Sciences
Directeur de l'Institut de Chimie de Toulouse

Introduction

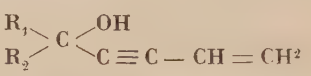
Le monovinylacétylène, premier terme de la polymérisation linéaire de l'acétylène, préparé régulièrement à la suite des travaux de J. A. Niewland (1931) [1] a pris rapidement une place importante dans l'industrie chimique. Il doit cette place privilégiée à la présence dans sa molécule d'une fonction acétylénique vraie, conjuguée avec une liaison vinylique.

Ainsi il est à la base de la préparation du chloroprène qui fournit le caoutchouc synthétique et de la méthylvinyl cétone pour les matières plastiques.

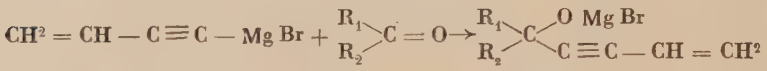
Ces substances sont obtenues par saturation partielle ou totale de la liaison acétylènique ce qui conduit à l'obtention de composés à liaisons conjugées ou du type vinylique dont on connaît la grande facilité de polymérisation. L'industrie s'est surtout préoccupée d'obtenir ces composés qui offrent un réel intérêt pratique. Les autres dérivés dans lesquels le radical vinylacétylène entre sans modifications ont par contre été très peu décrits.

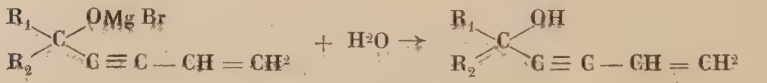
Il nous a paru intéressant d'étudier de nouveaux composés renfermant le radical buténine, en mettant à profit la mobilité de l'atome d'hydrogène acétylénique terminal du monovinylacétylène, pour préparer les dérivés magnésiens, lesquels en raison de leur activité sont intéressants à étudier.

Déjà, en 1933, W. Carothers [2] et ses collaborateurs ont étudié les alcools du type :



Ils ont obtenu ces carbinols en faisant agir le bromovinylacétylène magnésium sur les cétones, suivant la réaction classique :





Le bromovinylacétylène magnésium était préparé par double décomposition entre le monovinylacétylène et le bromure d'éthyle magnésium.

Ces auteurs ont également étudié l'acide vinylpropiolique préparé par action du gaz carbonique sur le bromovinylacétylène magnésium. Ils se sont heurtés alors à de grandes difficultés de purification et n'ont pas réussi à obtenir un acide bien défini. De plus, ils n'en ont pas préparé les dérivés.

Nous nous sommes proposés d'étudier l'action du bromovinylacétylène magnésium sur les nitriles, le gaz carbonique et les esters, dans l'espoir de réaliser la synthèse de nouveaux composés intéressants, tels que : imines, acides, alcools.

Nous avons au début de notre travail, consacré un temps appréciable à la mise au point d'un appareil entièrement automatique, qui nous a permis de préparer en toute sécurité, le monovinylacétylène nécessaire à nos expériences.

Nous diviserons cet exposé en quatre parties :

La première partie sera consacrée à la préparation du monovinylacétylène et à la description de l'appareil.

La deuxième partie, sera réservée à l'étude de l'acide monovinylacétylène carbonique et de ses dérivés : sels, esters, dérivés halogénés, amide et nitrile.

Dans la troisième partie, nous étudierons quelques carbinols renfermant plusieurs radicaux buténines.

Enfin, dans une quatrième partie, nous exposerons l'étude des cétimines obtenues à partir du bromovinylacétylène magnésium et du benzonitrile, ainsi que leurs sels : oxalate et chlorhydrate.

Nous rassemblerons dans un chapitre final les résultats obtenus.

Ces travaux ont été exécutés au laboratoire de M. le Professeur G. Mignonac, à l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de Toulouse, au cours des années 1945, 1946, 1947.

Que mon Cher Maître M. G. Mignonac, me permette de lui présenter ici, l'hommage de ma vive reconnaissance et de mon respectueux attachement. C'est grâce au bienveillant intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner que ces travaux doivent d'être publiés.

Mes remerciements s'adressent aussi à M. le Professeur Bedos et à M. Triché, chargé de Cours qui ont bien voulu prendre part à la soutenance de cette thèse.

Si j'ai pu poursuivre ces études. je le dois pour une bonne part aux subventions qu'à bien voulu m'attribuer le Centre National de la Recherche Scientifique. Je suis heureux d'adresser aux membres de cette institution l'hommage de ma profonde gratitude.

PREMIÈRE PARTIE

Préparation du Monovinylacétylène

A. — Principe de la préparation :

En 1929, MM. Mignonac et Vanier de St-Aunay [3] ont prévu l'existence d'un carbure nouveau : le 1 butène 3 yne, en étudiant le mécanisme de formation des polymères obtenus par action de l'effluve sur l'acétylène.

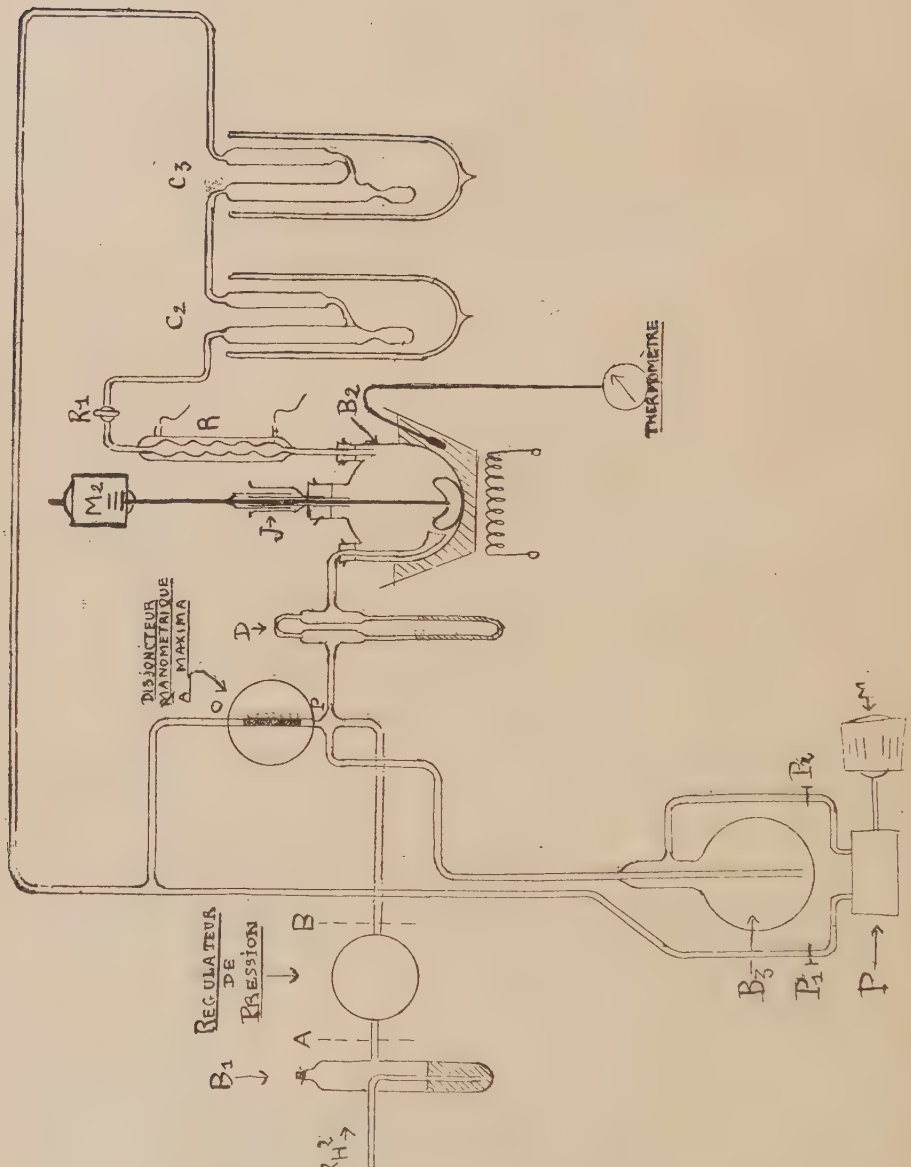
C'est Niewland [1] qui en 1931 a montré que le passage de l'acétylène sur un mélange renfermant du chlorure d'ammonium et du chlorure cuivreux, maintenu à un Ph bien déterminé, fournit entre autres produits, du monovinylacétylène et du divinylacétylène.

Le mécanisme de cette réaction est encore assez mal connu et quoique la préparation du monovinylacétylène soit pratiquée à l'heure actuelle à l'échelle industrielle, elle a conservé un certain caractère d'empirisme.

B. — Description de l'appareil :

Nous avons utilisé dans son principe, l'appareillage utilisé et décrit par MM. Mignonac et Ciquier [4].

Tel qu'il est décrit, l'ensemble exige une surveillance constante de la part de l'opérateur afin de palier aux rentrées d'air toujours possibles, qui pourraient amener


C3
C2
R1
R
B2
THERMOMETRE
M2
J
DISJONCTEUR MANOMETRIQUE A MAXIMA
D
O
P
REGULATEUR DE PRESSION
B
A
B1
C2H2
B3
P1
P2
P
M

la formation de peroxydes explosifs ou tout au moins paralyser l'action du catalyseur.

Ces auteurs faisaient fonctionner l'appareil durant 8 à 10 heures et à chaque arrêt, le catalyseur ayant perdu son activité, devait être renouvelé. Ayant constaté que si l'on prolongeait l'opération, le catalyseur conservait son activité durant plusieurs jours, nous nous sommes proposés de réaliser un appareil à marche continue, entièrement automatique, afin de réduire au minimum le temps consacré à sa surveillance, de façon à pouvoir mener une préparation pendant un temps assez long.

Tel que nous l'avons mis au point, ce dernier exige un entretien minime. Il est susceptible de fonctionner une semaine et même davantage sans arrêt.

Nous avons de cette façon augmenté dans de grandes proportions le rendement en polymères liquides par rapport à la quantité de catalyseur employé.

Nous avons atteint ce résultat en complétant l'appareil précédent par l'adjonction :

1°. — D'un régulateur d'admission de l'acétylène.

2°. — D'un disjoncteur manométrique à maxima dans le circuit des gaz.

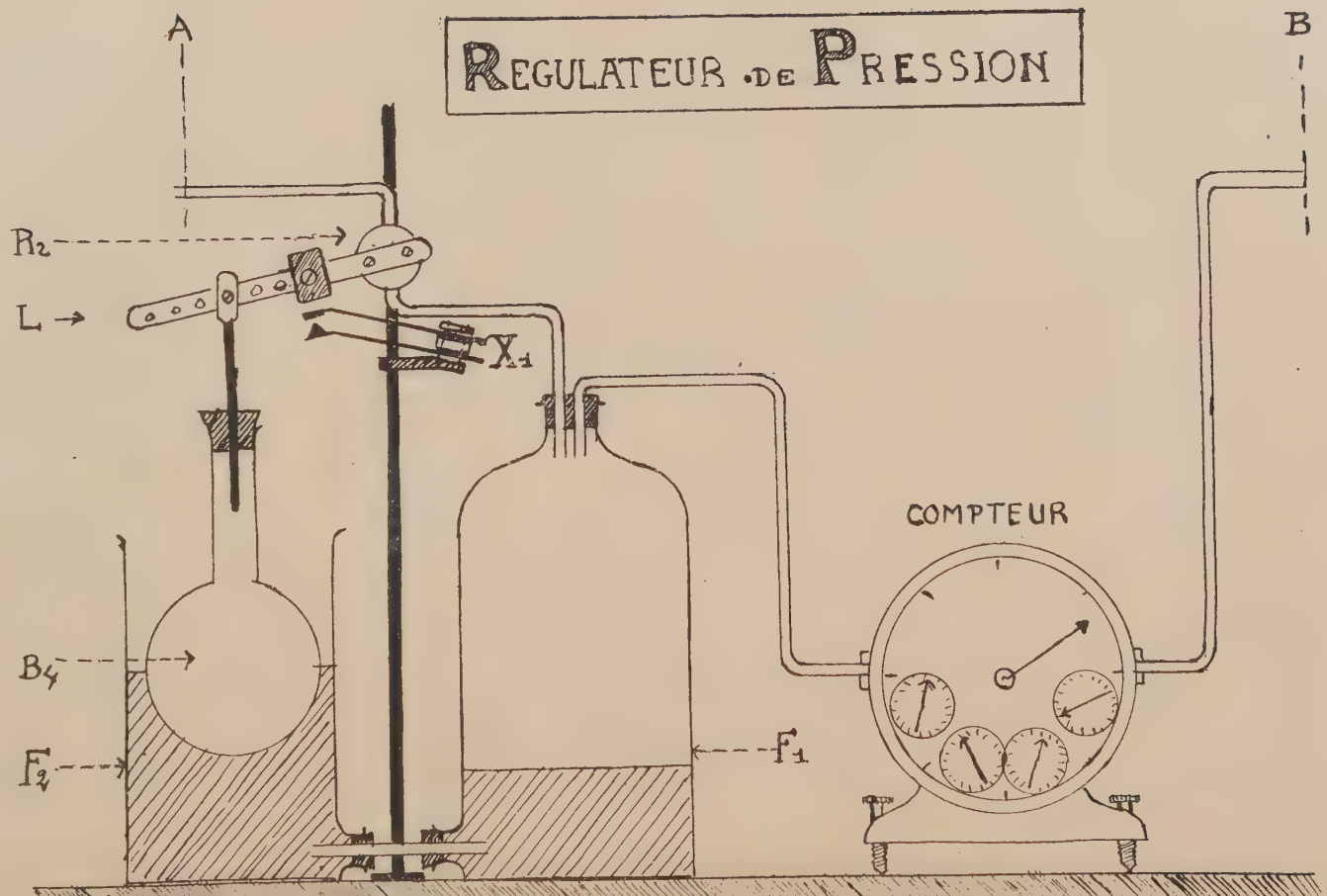
Cet appareil réalise une circulation d'acétylène sur le catalyseur chauffé à 60° et sépare les polymères formés du reste des gaz par condensation à — 78° (fig. 1).

Il comprend :

I. — *Groupe de purification de l'acétylène et de régularisation de la pression :*

1°) Barboteur à pyrogallate de postasse (B1), destiné à arrêter l'oxygène que contient l'acétylène.

2°) Régulateur d'admission de l'acétylène (R) (fig. 2). C'est un manodétendeur sensible. Les variations de pressions dans le flacon F1, se traduisent dans le flacon F2


REGULATEUR DE PRESSION
A
B
R2
L
X1
COMPTEUR
B4
F2
F1

par des variations de niveaux, et par l'intermédiaire du ballon B4 et du levier L, actionnent le robinet R2. Celui-ci se trouve complètement fermé quand la pression dans le flacon F1 atteint 8 cm d'eau. Des lamelles de contact X1 sont destinées à commander un disjoncteur magnétique qui arrête tout l'appareil quand l'arrivée d'acétylène est interrompue (gazomètre vide ou tuyauterie rompue).

Du flacon F1, part la tubulure qui amène l'acétylène dans le circuit.

3°) Compteur à gaz.

II. — *Circuit des gaz :*

1°) Débitmètre D.

2°) Ballon à catalyse (B2) avec agitateur à joint d'eau (J) maintenu à 65 — 70° par un bain marie chauffé électriquement (E).

3°) Réfrigérant à boules destiné à faire rétrograder l'eau entraînée par les gaz.

4°) Condenseur préliminaire (C2) refroidit à — 20°.

5°) Condenseur (C3) refroidit à — 78°.

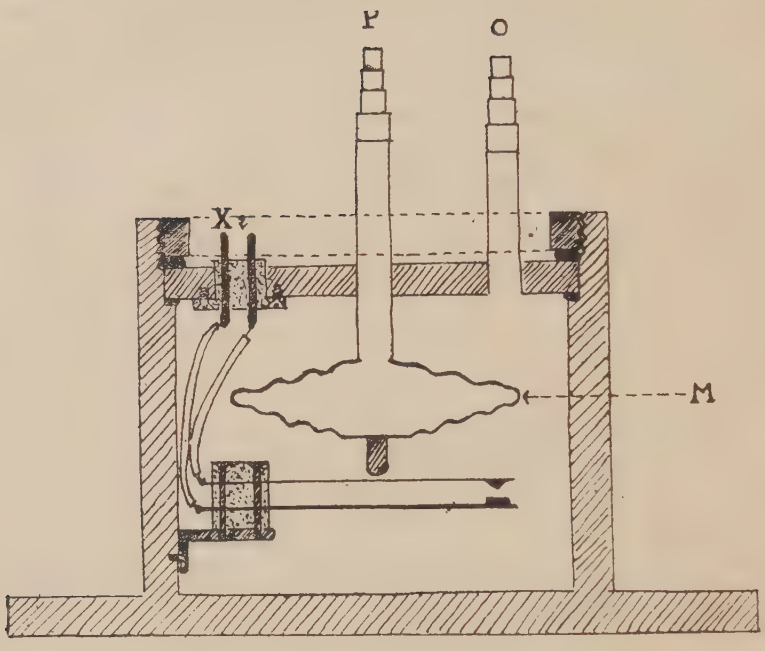
6°) Tube de retour des gaz.

7°) Pompe à circulation à membrane de caoutchouc (P).

8°) Ballon (B3) régularisant la circulation.

III. — *Disjoncteur manométrique à maxima :*

Cet organe est placé entre O et P. Il est destiné à arrêter la préparation quand par suite d'une obstruction (résines dans B2 ou glace dans C2), une suppression se crée dans le circuit des gaz. Le manomètre anéroïde M établit un contact qui a pour effet d'actionner le disjoncteur magnétique.



DISJONCTEUR MANOMETRIQUE A MAXIMA

IV. — *Disjoncteur magnétique :*

Les lamelles X1 et X2 commandent quand elles sont en contact, un disjoncteur magnétique qui coupe le courant dans les moteurs M1 et M2 de la pompe à circulation et de l'agitateur. La résistance électrique E qui chauffe le bain marie est indépendante du circuit du disjoncteur ; ceci afin de conserver le bain marie à sa température et par là, de maintenir l'homogénéité du catalyseur, et d'éviter sa prise en masse par refroidissement.

V. — *Catalyseur :*

Nous avons utilisé le catalyseur suivant :

Cu Cl	80 gr.
NH^4 Cl	40 gr.
H Cl	2,5 gr.
Cu	7 gr.
H^2 O	40 gr.
Emulsionnant	0,5 gr.

Cette composition est identique à celle qui fut déjà utilisée par MM. Mignonac et Wenreich avec de bons résultats.

Nous avons préparé le chlorure cuivreux de la façon suivante :

A une solution bouillante de :

Eau	800 cc.
SO^4 Cu	250 gr.
Cl Na	65 gr.

on ajoute lentement en agitant, une solution froide de :

Eau	400 gr.
SO^3 H Na	53 gr.
Na OH	35 gr.

On laisse refroidir, on décante, filtre au buchner, puis on lave à l'acide acétique dilué et successivement à l'alcool et à l'éther.

On obtient 80 gr. de chlorure cuivreux sec.

VI. — *Marche d'une préparation. Rendements* :

Après avoir purgé d'air l'ensemble des organes constituant l'appareil, on introduit successivement dans le ballon tubulé : le chlorure d'ammonium, le cuivre, l'eau,

l'acide chlorhydrique et l'émulsionnant. Enfin, le chlorure cuivreux est ajouté rapidement en atmosphère d'acétylène. La température du bain marie à niveau constant est maintenue vers 65 — 70°. Les condenseurs sont refroidis progressivement C2 à — 20° et C3 à — 78°.

Le débit de circulation est réglé aux environs de 20 à 30 litres par heure par les deux pinces à vis P1 et P2.

Ainsi mis à point, l'appareil peut fonctionner plusieurs jours sans arrêt.

L'absorption de l'acétylène est très rapide au début de l'opération (3 à 4 litres par heures). Elle correspond à la formation du catalyseur. Lorsque celui-ci est formé, l'absorption est de l'ordre de deux litres par heure. Elle diminue alors progressivement avec le temps. Après 100 heures, elle atteint en moyenne 0,5 litre par heure.

Le monovinylacétylène est séparé du divinylacétylène par distillation sous pression normale, en atmosphère d'acétylène.

Voici à titre indicatif les chiffres relatifs à une expérience type :

Durée	80 heures
$C^2 H^2$ absorbé	70 litres
Monovinylacétylène	50 cc.
Divinylacétylène	20 cc.
Polymères supérieurs et résines.	

Ce résultat correspond à un rendement de 90 % de polymères légers par rapport à l'acétylène absorbé. Il est très important de remarquer que par la modification de certains facteurs tels que : diminution du débit de circulation, augmentation de la température du bain marie, réfrigération plus ou moins énergique des gaz, il est possible de faire varier dans de larges proportions les quantités relatives de divinylacétylène et de monivi-

nylacétylène. Les valeurs indiquées ci-dessus sont celles qui nous ont donné le meilleur rendement en carbures liquides.

Nous n'avons pas poussé plus avant nos recherches en vue de la diminution de la proportion de divinylacétylène au dessous de la limite indiquée ci-dessus, celui-ci étant utilisé pour d'autres synthèses dans le laboratoire.

Le monovinylacétylène est conservé en ampoules scellées sous vide à l'obscurité. De cette façon, on peut le conserver très longtemps sans constater la moindre altération.

DEUXIÈME PARTIE

Acide monovinylacétylène carbonique et ses dérivés

Cette deuxième partie sera divisée en cinq chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à la synthèse et à l'étude de l'acide monovinylacétylène carbonique.

Dans le deuxième chapitre, nous étudierons le dérivé chloré obtenu par fixation d'une molécule d'acide chlorhydrique sur l'acide monovinylacétylène carbonique.

Enfin dans les trois derniers chapitres, nous étudierons successivement : l'ester méthylique, l'amide et le nitrile de l'acide monovinylacétylène carbonique.

CHAPITRE PREMIER

Synthèse et Propriétés générales de l'acide monovinylacétylène carbonique

Partie théorique :

L'action du gaz carbonique sur le bromovinylacétylène magnésium a été étudiée en Amérique pour la première fois en 1933 par W. Carothers [2] et ses collaborateurs.

Cette réaction leur a fourni l'acide monovinylacétylène carbonique :

$$CH^2 = CH - C \equiv C - MgBr + CO^2 \rightarrow CH^2 = CH - C \equiv C - CO^2MgBr$$

$$CH^2 = CH - C \equiv C - CO^2MgBr + H^2O \rightarrow CH^2 = CH - C \equiv C - CO^2H + MgBrOH$$

Dans leurs publications, ces auteurs mentionnent qu'ils ont obtenu un acide contenant des impuretés qu'ils n'ont pas réussi ni à éliminer ni à caractériser.

Le poids moléculaire de cette substance, déterminé par volumétrie en présence de soude était de 102, alors que le poids moléculaire correspondant à la constitution suivante :

$$CH^2 = CH - C \equiv C - COOH$$

est de 96.

Etant en présence d'un composé mal défini, ces chercheurs n'en ont pas déterminé les constantes physiques ; de plus, le rendement de la préparation étant assez mauvais ils n'ont pas préparé les dérivés de l'acide.

Nous avons repris la synthèse de l'acide monovinylacétylène carbonique, pour entreprendre son étude et celle de ses dérivés. Nous avons rencontré les mêmes difficultés que W. Carothers pour la purification de l'acide. Nous nous sommes attachés d'abord à obtenir un acide brut contenant le moins possible de produits polymérisés. En particulier nous avons substitué à l'extraction continue par l'éther (8 heures), de la solution provenant de la décomposition magnésienne, pratiquée par W. Carothers, un épuisement rapide de cette solution à basse température. De plus, toutes les opérations qui s'échelonnent depuis l'action du gaz carbonique sur le bromovinylacétylène magnésium jusqu'à l'obtention de l'acide brut ont été effectuées à une température inférieure ou égale à 0°.

Dans ces conditions, nous avons obtenu un acide brut contenant très peu de substances polymérisées (8 à 9 %).

Ce fait est important, car lors de la distillation sous vide, si l'acide contient beaucoup de résines, celles-ci se décomposent rapidement et ne permettent pas de poursuivre bien loin l'opération.

C'est en poussant une distillation fractionnée d'un acide brut obtenu dans les conditions précédentes, que nous avons obtenu pour la première fois l'acide monovinylacétylène carbonique pur.

En possession de l'acide pur, nous avons montré qu'il formait avec l'eau un azéotrope contenant environ 4 % d'eau. Cet azéotrope correspond assez bien à l'acide décrit par W. Carothers.

L'acide monovinylacétylène carbonique présente un caractère de grande réactivité par sa fonction acide et son système de liaisons conjuguées. C'est cette réactivité que nous avons mise à profit pour réaliser la synthèse de nouveaux dérivés que nous décrirons dans la suite et dont certains, particulièrement intéressants, feront l'objet d'une étude plus détaillée.

Partie expérimentale :

1°) *Synthèse de l'acide monovinylacétylène carbonique :*

Les trois phases successives de l'opération sont :

a) — la préparation du magnésien du vinylacétylène,

b) — la fixation du gaz carbonique sur ce dernier,

c) — la décomposition de la combinaison.

A. — *Préparation de la combinaison magnésienne du monovinylacétylène :*

Nous avons appliqué pour cette préparation, la réaction générale :

$$R\,Mg\,X + R' - C \equiv C - H \rightarrow R' - C \equiv C - Mg\,X + RH$$

Le monovinylacétylène a été condensé sur le bromure d'éthyle magnésium pour la première fois en 1933 par W. Carothers et ses collaborateurs suivant la réaction :

$$CH^2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}H + C^2H^5MgBr \rightarrow CH^2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}MgBr + C^2H^6 \uparrow$$

Les auteurs dissolvent le monovinylacétylène (20 % en excès) dans l'éther anhydre et coulent lentement cette solution sur le bromure d'éthyle magnésium. Pour éviter les pertes de monovinylacétylène par évaporation, ils ont utilisé un réfrigérant refroidi par de la saumure glacée.

Nous avons trouvé plus commode et plus simple de diriger le monovinylacétylène gazeux, desséché au préalable sur du chlorure de calcium, dans le bromure d'éthyle magnésium refroidi à — 10°. A cette température nous avons constaté que le monovinylacétylène ne réagissait pas sur le magnésien.

Lorsque tout le monovinylacétylène est dissous, on laisse le mélange revenir lentement à température ordinaire en agitant fréquemment. C'est au cours de cette seconde phase de la préparation qu'a lieu la réaction, et que l'éthane se dégage.

Pour une expérience nous avons utilisé par exemple :

Magnésium.....	8 gr. (1/3 mol.)
Bromure d'éthyle	46 gr. (0,42 mol.)
Monovinylacétylène	40 cc. (0,62 mol.)
Ether	100 cc.

Le rendement de cette préparation varie d'une expérience à l'autre dans d'assez larges limites. Nous avons obtenu dans le cas le plus favorable un rendement de 92 % (calculé par rapport au magnésium mis en jeu).

La combinaison magnésienne du monovinylacétylène est soluble dans l'éther à la température ordinaire.

B. — *Fixation du gaz carbonique :*

Nous avons fait passer un courant de gaz carbonique désséché sur du chlorure de calcium dans la solution du magnésien refroidie à — 10° (à température ordinaire, la masse brunit et conduit à une plus forte proportion de polymères).

La combinaison magnésienne de l'acide monovinylacétylène carbonique précipite sous forme d'un magma cristallin blanc. On arrête le courant de gaz carbonique quand on ne constate plus de précipitation.

C. — *Décomposition de la combinaison magnésienne :*

La masse cristalline est séparée de l'éther surnageant, rapidement lavée avec de l'éther anhydre et projetée par petites portions dans un mélange de glace et d'acide sulfurique (glace 90 % ; acide sulfurique 10 % en poids ; température : — 9°).

Lorsque la combinaison est complètement décomposée, on passe à l'extraction de l'acide. Celle-ci se fait en agitant la solution avec 50 cc. d'éther ordinaire. On recommence 10 à 15 fois cette opération.

L'extrait éthéré (500 à 600 cc.) coloré en jaune pâle est séché sur sulfate de soude anhydre pendant deux heures, puis l'éther est chassé sous vide à 0°.

On obtient dans ces conditions un liquide à peine coloré en jaune, visqueux, possédant une odeur rappelant celle de l'acide acétique.

L'acide obtenu dans ces conditions est un acide brut. Nous avons procédé à sa purification de la façon suivante :

L'acide est introduit dans un ballon de Claissen. Le

condenseur destiné à recevoir l'acide est formé de tubes d'assez gros diamètre afin d'éviter les obstructions. Il est refroidi à — 78°. La distillation a lieu en atmosphère de gaz carbonique sous 1 mm. de pression.

A partir de 21 gr. d'acide brut, nous avons séparé les trois fractions suivantes :

1) — Fraction passant avant 40° (10 gr.).
2° — Fraction passant entre 40 et 70° (5,5 gr.).
3) — Fraction passant entre 70 et 80° (3,8 gr.).

Fraction I :

Nous avons reconnu que cette fraction était constituée en grande partie par de l'acide propionique, provenant de l'action du gaz carbonique sur le bromure d'éthyle magnésium n'ayant pas réagi sur le monovinylacétylène.

En effet, elle ne s'hydrogène pas en présence de nickel Raney et le dosage du sel de calcium a donné :

Ca % trouvé : 21,4 %.

Ca % calculé pour le propionate de calcium : 21,5 %.

Fraction II :

Cette fraction se prend en masse dans le condenseur. Par réchauffement ultérieur elle fond à — 30°. Le poids moléculaire déterminé par dosage volumétrique en présence de soude a donné :

P. M. trouvé : 100.

P.M. calculé pour $CH^2 = CH - C = C - COOH$: 96.

Impureté : 4,2 %.

Ce liquide distillé de nouveau sous vide nous a redonné la même substance. Sous 1mm. de pression, la majeure partie est passée vers 65°.

Nous étions vraisemblablement en présence de l'acide obtenu par W. CAROTHERS dont le poids moléculaire est

de 102 et le point d'ébullition 64 — 71° sous 2mm. Devant l'impossibilité de purifier cette fraction de l'acide par distillation, nous avons émis l'hypothèse de la formation d'un azéotrope.

Celle-ci a trouvé sa confirmation plus tard, lorsque, en possession de l'acide pur, nous avons reconstitué un mélange d'acide et d'eau passant à point fixe sous une pression déterminée, dont les caractéristiques correspondaient exactement avec celles du liquide précédemment obtenu, à savoir :

Eb : / 1mm : 65° P. M. : 100

Fraction III :

La substance obtenue lors de ce troisième fractionnement cristallise avec grande facilité dans le condenseur, en longues aiguilles incolores qui fondent aux environs de + 10°.

Le poids moléculaire déterminé par dosage volumétrique en présence de soude a donné :

P. M. trouvé : 95.

P. M. calculé : 96.

Cette fraction est donc constituée par de l'acide monovinylacétylène carbonique presque pur.

Par distillation sous 1 mm, nous avons obtenu un acide dont l'indice de réfraction ne varie plus et dont le poids moléculaire déterminé par volumétrie est exactement égal au poids moléculaire calculé (96).

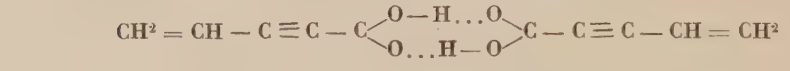
1°) *propriétés générales de l'acide monovinylacétylène carbonique :*

L'acide monovinylacétylène carbonique est un liquide incolore à température ordinaire. Il cristallise par refroidissement en longues aiguilles fondant à + 14° (± 0,5°). La moindre trace d'eau influe considérablement

sur le point de fusion : (4 % d'eau l'abaisse de 44° (— 30°).

L'acide monovinylacétylène carbonique possède une odeur voisine de celle de l'acide acétique, mais plus verte. Il est miscible à l'eau en toutes proportions, et soluble dans la plupart des solvants usuels : benzène, alcool, éther. acide acétique ; il forme avec l'eau un azéotrope bouillant à 65° sous 1 mm de pression. Il est impossible d'en séparer totalement l'eau par les desséchants habituels tels que le sulfate de soude.

La cryométrie de l'acide monovinylacétylène carbonique en solution benzénique nous a permi de constater que l'acide est partiellement sous forme de molécules doubles.



acide	=	0,1312 gr.
benzène	=	5,212 gr.
dt	=	0,75°
P. M. trouvé	=	170
P. M. calculé	=	96

Ce qui correspond à 77,5 % de molécules doubles.

Constantes physiques de l'acide monovinylacétylène carbonique :

Eb/1mm : 75 — 77°
n_D^{20} : 1,508
F : + 14°
d_{20} : 1,077

R.M. trouvée : 26,57. Calculée : 24,31. Exalt. : 2,21

Moment électrique (en solution benzénique) : 1,23 — 1,33.

L'acide monovinylacétylène carbonique possède une triple liaison, et un groupement acide. Nous étudierons dans ce chapitre les propriétés correspondantes à la liaison acétylènique et à la fonction acide.

Liaison acétylénique :

La liaison acétylènique confère à la molécule d'acide monovinylacétylène carbonique une certaine instabilité vis-à-vis de la chaleur et des propriétés d'addition : fixation de l'hydrogène, du brôme et de l'oxygène.

De plus, la liaison éthylènique conjuguée avec la triple liaison apporte une forte tendance à la polymérisation.

Influence de la chaleur :

L'acide monovinylacétylène carbonique est très sensible à l'action de la chaleur. Vers 100° il se décompose en donnant du gaz carbonique. Il reste une résine brune insoluble dans les solvants usuels.

Sous vide, le départ de gaz carbonique a lieu déjà à température ordinaire. Il faut donc réaliser sa distillation sous un vide très poussé, en atmosphère de gaz carbonique et mener l'opération le plus rapidement possible.

Hydrogénation :

Nous avons effectué l'hydrogénation à température ordinaire en présence de nickel Raney, de la façon suivante ;

1,2 gr. d'acide monovinylacétylène carbonique dissous dans 25 cc. d'alcool absolu sont placés dans une fiole à hydrogénation de 100 cc. avec du nickel provenant de 1 gr. d'alliage à 38 %.

Nous avons constaté au bout de deux heures l'arrêt de l'absorption de l'hydrogène correspondant à 586 cc. d'hydrogène fixé (calculé : 840 cc.).

La solution alcoolique est filtrée afin d'en séparer le nickel.

Après élimination du solvant il est resté un liquide jaune que nous avons distillé sous 15 mm. de pression. Vers 88° il est passé un liquide incolore tandis qu'il restait dans le ballon une résine brune.

Le liquide obtenu se solidifie par refroidissement. Les cristaux fondent vers — 30°. Son indice de réfraction est :

$$n_D^{20} : 1, 409$$

C'est l'acide valérique dont les constantes sont :

Eb 15 Mmm : 87° F : — 30° n_D^{20} : 1, 410.

On peut donc conclure qu'au cours de l'hydrogénation de cet acide acétylénique, une partie de l'acide se polymérise, tandis que l'autre conduit à l'acide saturé correspondant.

Fixation du brôme :

Le penténinoïque fixe lentement le brôme. Une solution chloroformique de l'acide à 20 %, contenant une molécule de brôme pour une molécule d'acide, agitée à la lumière se décolore lentement en 24 heures.

Le dérivé obtenu est visqueux. Nous n'avons pas réussi à le faire cristalliser. Il se décompose quand on essaie de le distiller sous vide.

L'influence du groupement acide se fait fortement ressentir dans cette réaction. Il ralentit dans de grandes proportions la vitesse de fixation du brôme sur les liaisons non saturées du monovinylacétylène.

Fixation de l'oxygène :

L'acide monovinylacétylène carbonique absorbe l'oxygène de l'air à température ordinaire. Conservé en atmosphère d'oxygène pur il y a absorption de 20 cc. de ce gaz par gramme d'acide.

L'acide réduit instantanément le permanganate de potassium en solution acétonique ou aqueuse.

Polymérisation :

L'ensemble des deux liaisons non saturées de l'acide monovinylacétylène carbonique, constitue un système à liaisons conjuguées qui rend l'acide apte à la polymérisation. Conservé à l'abri de l'air et de la lumière à 0°, l'acide devient dur et brun au bout d'un mois environ. L'hydroquinone ralentit un peu la polymérisation sans l'arrêter. Il se forme une résine brune, élastique d'abord, qui durcit par la suite. Cette résine est insoluble dans les solvants usuels, ~~particulièrement~~ PARTIELLEMENT soluble dans la potasse aqueuse à chaud.

D'après la combustion de cette résine il semble qu'il y ait perte de gaz carbonique :

C % trouvé : 64, 3 C % calculé pour l'acide : 62, 5
H % — : 5, 64 H % calculé pour l'acide : 4, 16

FONCTION ACIDE :

Nous avons déterminé le poids moléculaire de l'acide monovinylacétylène carbonique par volumétrie, et d'autre part, nous avons préparé les sels de calcium et d'argent.

Dosage volumétrique :

L'acide monovinylacétylène carbonique est un acide fort. Il donne des virages très nets avec les indicateurs

colorés, ce qui permet d'en faire un dosage exact par volumétrie. Nous avons titré une solution de l'acide avec de la soude décinormale en présence de phtaléine du phénol :

p. M. trouvé : 95, 5
P. M. calculé : 96

Nous avons également pu déterminer par ce moyen la composition de l'azéotrope bouillant à 65° sous 1 mm; nous avons trouvé un poids moléculaire de 100, ce qui correspond à 4,2 % d'eau.

Sels de l'acide monovinylacétylène carbonique :

Sel de calcium : $(CH^2 = CH - C \equiv C - COO)2\ Ca$

Nous l'avons obtenu par action de l'acide dilué sur le carbonate de calcium. Le liquide filtré, évaporé sous vide, laisse déposer des cristaux blancs. Le dosage de calcium a donné :

Ca trouvé : 17, 4 %
Ca calculé : 16, 6 %

Cette substance est très soluble dans l'eau. Par chauffage à 100° les cristaux blancs deviennent rapidement bruns et insolubles dans l'eau.

Sel d'argent : $CH^2 = CH - C \equiv C - COOAg$.

Nous avons obtenu ce composé par double décomposition en faisant réagir à 0° une solution de nitrate d'argent sur une solution de sel de calcium de l'acide monovinylacétylène carbonique.

Il se produit un précipité blanc. Celui-ci séparé par filtration est essoré. On obtient ainsi une poudre amorphe blanche. Ce corps est très instable. En raison de son instabilité nous n'avons jamais pu obtenir ce sel à l'état pur. Même immédiatement après sa préparation le dosage montre que la décomposition est déjà importante.

substance = 42 mmgr.
AgCl = 34, 2 mmgr.
Ag % = 61.

Ag % calculé pour CH^{a} = CH — C ≡ C — Ag = 68
Ag % calculé pour CH^{2} = CH — C ≡ COOAg = 56, 5

Sous vide (44 cm de Hg), il explose brutalement vers 90° en laisant un résidu grisâtre qui se présente au microscope sous forme de petites gerbes qui nous paraissent être de l'argent, disséminées parmi de petits grains noirs de carbone.

A température ordinaire, le sel d'argent perd rapidement du gaz carbonique, devient marron, puis noir, en conduisant au composé argentique du monovinylacétylène, comme l'a montré le dosage d'argent :

Substance = 41, 2 mmgr.
AgCl = 38, 9 mmgr.
Ag % = 71.

CHAPITRE II

Etude du Chloropentadiénoïque

$CH^2 = CH - CCl = CH - COOH$

Dans le chapitre précedent, nous avons examiné quelques propriétés d'addition de l'acide monovinylacétylène carbonique.

Nous nous occuperons dans ce deuxième chapitre du dérivé résultant de la fixation d'une molécule d'acide chlorhydrique sur l'acide monovinylacétylène carbonique.

Pour réaliser la synthèse de ce nouveau composé, nous nous sommes inspirés de la méthode de préparation du chloroprène.

1°) *Synthèse de chloropentadiénoïque :*

Les premiers essais que nous avons faits ont consisté à faire passer un courant de gaz acide chlorhydrique sec sur l'acide pur en l'absence de catalyseurs. La durée de l'expérience était de 8 heures. Dans ces conditions, nous avons noté seulement un changement de coloration : l'acide passe du jaune pâle au brun rouge. La distillation du produit nous a redonné l'acide initial, avec seulement quelques traces de résidus polymérisés.

Les expériences ultérieures ont été menées avec une

solution d'acide chlorhydrique en présence d'un catalyseur. Nous avons obtenu le meilleur résultat en utilisant le procédé suivant :

Dans un ballon de 50 cc. on introduit :

Acide monovinylacétylène carbon. : 0, 9 gr. (0, 94 mol.)
Acide chlorhydrique N. (19° Bé) . : 6, 5 gr.
NH^4Cl ..... 0, 3 gr.
CuCl ..... 0, 5 gr.

Le tout est agité 24 heures à température ordinaire. Pour séparer le dérivé chloré on commence par diluer avec 100 cc. d'eau, puis on extrait deux fois par 30 cc. d'éther. On sèche l'extrait éthéré sur le sulfate de soude et on évapore à la trompe à eau. On obtient ainsi un magma cristallin de couleur brune.

Nous avons purifié ces cristaux par essorage entre papiers filtres, suivi d'une cristallisation dans le benzène.

Rendement : 0. 7 gr. de dérivé pur (57 %).

2°) *Propriétés générales du chloropentadiénoïque :*

Le chloropentadiénoïque est un solide blanc qui cristallise facilement en longues aiguilles fondant à 90° (± 0, 5°).

Il est soluble dans l'eau, très soluble dans la potasse aqueuse, l'éther, l'alcool et le benzène.

La cryométrie dans le benzène a permis de constater que cet acide chloré est en partie associé sous forme de molécules doubles

$$CH^2=CH-CCl=CH-C\begin{matrix}O-H\ldots O\\ O\ldots H-O\end{matrix}C-CH=ClC-CH=CH^2$$

P. M. trouvé : 212
P. M. calculé : 132, 5
P. M. (Mol. doubles) : 265

Le calcul donne : 58, 2 % de molécules doubles.

Dosage de chlore :

Cl % trouvé : (moyenne de deux essais) : 26, 8 %
Cl % calculé : 26, 5 %.

Le chloropentadiénoïque possède dans sa molécule, en plus de la fonction acide, un système de liaisons conjuguées. Nous examinerons successivement les propriétés qui se rapportent aux liaisons étyléniques et à la fonction acide.

LIAISONS ÉTHYLÉNIQUES :

La présence de deux liaisons éthyléniques dans la molécule du chloropentadiénoïque se manifeste par des réactions d'addition. Nous étudierons en particulier la fixation du brôme.

De plus, ces deux liaisons conjuguées comme tous les systèmes identiques, apportent à la molécule une grande aptitude à la polymérisation.

Fixation du brôme :

Le chloropentadiénoïque fixe le brôme à température ordinaire. Nous avons laissé en contact durant 24 heures, à la lumière, le mélange de :

Brôme	0, 24 gr. (0, 0015 mol.)
Dérivé chloré.....	0, 20 gr. (0, 0015 mol.)
CH Cl3	15 gr. (+ 0, 5 gr. CO3Ca)

Après avoir chassé sous vide le chloroforme et l'excès de brôme nous avons obtenu un magma cristallin (env. : 300 mmgr).

Ces cristaux fondent vers 110 — 115° au bloc Maquenne en se décomposant immédiatement.

Ils brunissent en quelques jours et deviennent complètement bruns au bout d'une semaine.

Le dosage d'halogènes nous a permis de fixer la constitution de ce dérivé :

Substance = 29, 5 mmgr.
AgCl + AgBr = 48, 1 mmgr.

Calculé pour 1 molécule de brôme fixée :
AgCl + AgBr = 52 mmgr.

Calculé pour 2 molécules de brôme fixée :
AgCl + AgBr = 59 mmgr.

Nous avons donc fixé une molécule de brôme et le faible écart expérimental s'explique par la rapidité de destruction du composé.

Polymérisation :

Le chloropentadiénoïque abandonné à lui-même en tube bouché, se polymérise lentement. En quelques mois il est complètement transformé en une résine brune, insoluble dans les solvants usuels.

Nous avons constaté que l'ozone favorisait beaucoup la polymérisation. Nous avons fait passer durant deux heures un courant d'air ozonisé, dans une solution aqueuse du dérivé chloré, à une température voisine de 0°. En fin d'opération, la solution est devenue trouble. Cette solution extraite à l'éther donne par évaporation de celui-ci sous vide, une substance visqueuse, qui devient en quelques heures élastique comme le caoutchouc, puis durcit après quelques semaines.

Le dosage de ce polymère conduit à un pourcentage plus faible que celui du chloropentadiénoïque initial.

Cl %, trouvé : 15, 9 % a ulieu de 26, 5 % pour le chloropentadiénoïque.

On peut donc conclure que l'ozone ne coupe pas la molécule de l'acide chloré, mais conduit à une substance nouvelle qui se polymérise aisément.

Fonction acide :

Le chloropentadiénoïque est un acide fort. Il donne des sels bien cristallisés. Il fournit des virages très nets avec les indicateurs colorés et comme pour l'acide monovinylacétylène carbonique il est possible de déterminer la masse moléculaire avec précision par volumétrie.

Par tirage avec de la soude N/10, en présence de phtaléine du phénol, nous avons obtenu :

P. M. trouvé : 132
P.M. calculé : 132, 5

La fonction acide est assez facilement destructible. Une solution aqueuse de choropentadiénoïque dégage du gaz carbonique quand on la fait bouillir.

On peut envisager deux formules de constitution pour le chloropentadiènoïque. Ces deux formules sont :

$$CH^2 = CH - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}} = CH - COOH \qquad (I)$$

$$CH^2 = CH - CH = \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}} - COOH \qquad (II)$$

Parmi ces deux formules, nous pensons que la formule (I) est celle qui convient le mieux. En effet, l'acide acrylique et tous les acides non saturés possédant la double ou la triple liaison en α β fixent l'acide chlorhydrique pour donner le dérivé β chloré. L'acide monovinylacétylène carbonique, par analogie, donnera donc le β chloro-pentadiénoïque.

CHAPITRE III

Ester méthylique de l'acide monovinylacétylène carbonique

$$CH^2 = CH - C \equiv C - COOCH^3$$

L'estérification des acides acétyléniques est très délicate en particulier, l'estérification des acides acétylène carbonique et acétylène dicarbonique, a fait l'objet d'un intéressant travail de Ch. Moureu et J. H. Bongrand [5].

Ces auteurs après de multiples essais ont montré qu'on obtenait des résultats satisfaisants en traitant une partie d'acide acétylénique par deux parties d'acide sulfurique concentré et quatre parties d'alcool méthylique à température ordinaire pendant 48 heures. puis à 45° durant le même temps.

Comme ces auteurs nous avons utilisé la méthode classique d'estérification en présence d'acide sulfurique. Mais ce n'est qu'à la suite d'essais répétés, que nous sommes parvenus à fixer les conditions expérimentales permettant d'obtenir l'ester méthylique avec un bon rendement.

Préparation de l'ester méthylique de l'acide monovinylacétylène carbonique :

Pour préparer cet ester nous sommes partis de la fraction II provenant de la distillation de l'acide brut. Cette

fraction est assez pure (96 % d'acide monovinylacétylène carbonique) pour être traitée directement.

L'estérification de l'acide monovinylacétylène carbonique est délicate. Comme tous les acides α β acétyléniques, il perd facilement du gaz carbonique sous l'influence de la chaleur. En outre, les liaisons conjuguées de la molécule favorisent la résinification.

Après quelques essais effectués dans les conditions déterminées par Ch. Moureu et J. Ch. Bongrand, à 45°, pour l'acide acétylène carbonique, nous avons pu constater qu'une grande partie de l'acide était résinifiée ou décomposée.

Nous avons alors été amené à effectuer les estérifications à la température ordinaire (20°) et nous avons recherché les meilleures conditions de cette estérification en faisant varier les proportions d'acide sulfurique et d'alcool.

Nous avons aussi essayé de déplacer l'équilibre, en éliminant l'ester au fur et à mesure de sa formation par un solvant neutre (benzène), suivant la méthode qui avait donné de bons résultats à MM. Mignonac et Fourcade [6] pour l'estérification de l'acide acétylène carbonique.

A titre d'exemple, nous indiquerons trois essais effectués dans les mêmes conditions de température, de durée, et de contact mais en faisant varier le milieu.

Essai I :

Acide monovinylacétylène carbonique .... = 7 gr.
Alcool méthylique ..... = 35 gr.

Essai II :

Acide monovinylacétylène carbonique ..... = 7 gr.
Alcool méthylique ..... = 35 gr.
Acide sulfurique ..... = 35 gr.

Essai III :

Acide monovinylacétylène carbonique ..... = 7 gr.
Alcool méthylique ..... = 35 gr.
Acide sulfurique ..... = 35 gr.
Benzène ..... = 35 gr.

Les essais II et III ont pris rapidement une teinte brune, alors que l'essai I est resté jaune.

L'extraction de l'ester est réalisée en diluant le mélange réactionnel dans quatre fois son volume d'eau. On extrait deux à trois fois par 50 cc. d'éther. On lave avec de l'eau bicarbonatée et on sèche sur le sulfate de soude. L'éther est chassé sous vide. Le résidu est pesé :

Essai I : 1, 4 gr. couleur jaune ;
Essai II : 3 gr. couleur brune ;
Essai III : 3 gr. couleur brune.

Ces résultats ont permis de constater que l'estérification de l'acide, en présence de l'alcool méthylique seul, ne donnait pas de bons rendements. D'autre part, les essais II et III ont pris une teinte foncée, indice d'une résinification assez importante, due vraisemblablement à une forte concentration en acide sulfurique.

Enfin pour l'essai III, on peut constater que l'addition du benzène n'influe pas sur le rendement.

En augmentant la proportion d'alcool méthylique et en diminuant la quantité d'acide sulfurique, nous sommes parvenus à des résultats satisfaisants. Après quelques essais nous avons adopté les proportions suivantes:

Acide monovinylacétylène carbon. 10 gr. (0, 104 mol.)
Alcool méthylique ..... 70 gr. (2, 2 mol.)
Acide sulfurique ..... 20 gr. (0, 22 mol.)

On fait le mélange d'acide sulfurique et d'alcool méthylique d'abord, puis on laisse refroidir. On ajoute

alors l'acide monovinylacétylène carbonique. On laisse en contact durant trois jours, en flacon bouché émeri, à la température ordinaire et à l'obscurité.

Le mélange devient rose ou jaune pâle. On le traite comme précédemment, en le diluant avec quatre fois son volume d'eau. On extrait à l'éther. L'extrait éthéré, lavé sur bicarbonate de soude, est séché sur le sulfate de sodium. Après élimination du solvant sous vide à température ordinaire, on obtient un ester brut, légèrement coloré en jaune.

Rendement : 9, 6 gr. (85 %)

Nous avons obtenu un produit pur en distillant la substance ainsi obtenue deux fois de suite sous pression réduite (1 mm).

La purification a été suivie par la mesure des indices de réfraction.

Propriétés générales :

L'ester méthylique de l'acide monovinylacétylène carbonique est un liquide incolore, à odeur piquante, légèrement lacrymogène. Insoluble dans l'eau, il se dissout dans la plupart des solvants organiques.

Il ne cristallise pas quand on le refroidit avec le mélange de neige carbonique et d'alcool (— 78°).

Sous pression normale, il distille à 140 — 150° et très rapidement se détruit en donnant un résidu noir.

La cryométrie de la solution benzénique donne un poids moléculaire voisin de la théorie.

Poids moléculaire trouvé : 109
Poids moléculaire calculé : 110

Constantes physiques :

Eb. 1 mm = 25 — 30° ; $d_{20} = 0, 984$; $n_D^{20} = 1, 474$

Réfraction moléculaire :

R. M. trouvée : 31, 416
R. M. calculée : 28, 975
Exaltation : 2, 441

L'ester méthylique de l'acide monovinylacétylène carbonique est beaucoup plus stable que l'acide correspondant. On peut le conserver en tube scellé plusieurs mois, sans constater d'altération notable.

Nous étudierons en particulier les propriétés d'addition de la liaison acétylénique ; fixation de l'hydrogène et de l'acide clorhydrique.

1° *Hydrogénation :*

Nous avons réalisé la fixation de l'hydrogène en présence de nickel Raney à froid. La réaction, très rapide au début de l'opération, s'est arrêtée après l'absorption d'environ une molécule d'hydrogène.

Pour permettre une identification plus commode, nous avons saponifié le produit résultant de l'hydrogénation. L'acide obtenu a été purifié par distillation. Nous avons pris le point de fusion et l'indice de réfraction.

$F = -30°$ $\quad n_D^{20} = 1, 418$

C'est l'acide valérique : ($F = -30°$; $n_D^{20} = 1, 410$)

L'hydrogénation de l'ester méthylique de l'acide monovinylacétylène carbonique, conduit donc avec facilité au composé saturé correspondant : le valérate de méthyle, mais comme dans le cas de l'acide monovinylacétylène carbonique, on constate la polymérisation d'une grande partie de la substance (env. 2/3), ce qui est assez curieux puisqu'on se trouve en milieu neutre à la température ordinaire.

2° *Fixation de l'acide chlorhydrique :*

L'acide chlorhydrique se fixe facilement sur la triple liaison de l'ester méthylique en présence de catalyseurs. Nous avons réalisé cette condensation en utilisant un mode opératoire identique à celui que nous avons mis au point pour la préparation du chloropentadiénoïque.

A titre indicatif, nous avons utilisé pour 1 gr. d'ester :

$CuCl = 0,5$ gr.
$NH^4Cl = 0,25$ gr.
$HCl = 3,5$ gr.

En utilisant le même procédé de séparation que pour le chloropentadiénoïque, nous avons obtenu une huile brune (500 mmgr.) d'odeur forte, qu'il a été impossible de distiller car elle se polymérise sous l'influence de la chaleur, bien avant 100°.

CHAPITRE IV

Amide de l'acide monovinylacétylène carbonique

$$CH^2 = CH - C \equiv C - CONH^2$$

Les esters acétyléniques réagissent facilement sur l'ammoniaque à froid pour donner les amides correspondantes :

$$R - C \equiv C - COOR + NH^4OH \rightarrow R - C \equiv C - CONH^2 + ROH$$

Nous avons utilisé ce procédé pour préparer l'amide de l'acide monovinylacétylène carbonique, en suivant une technique assez semblable à celle qu'utilisaient Ch. Moureu et J. Ch. Bongrand [5] pour préparer la butine diamide.

Préparation :

Dans un ballon de 250 cc. contenant 50 cc. d'ammoniaque concentrée, refroidie à — 10°, on ajoute 1, 3 gr. de vinylacétylène carbonate de méthyle (0, 12 mol.). Le liquide est agité fortement. On laisse la réaction se poursuivre durant 1/2 heure à — 10°, puis on laisse revenir à température ordinaire et on achève la réaction en chauffant 1/4 d'heure à 35°.

Après dilution avec 50 cc. d'eau, on fait un épuisement à l'éther (300 cc. en 10 fois).

L'extrait éthéré, séché sur sulfate de soude anhydre, est évaporé sous vide à température ordinaire. On obtient ainsi un amas de petits cristaux blancs qu'on fait cristalliser dans l'alcool.

Rendement : 0, 650 gr. (58 %)

Propriétés Générales :

L'amide de l'acide monovinylacétylène carbonique, cristallise en tables incolores fondant à 141 — 143° au bloc Maquenne en se décomposant aussitôt après leur fusion.

Elle est très soluble dans l'eau et l'alcool et peu soluble dans l'éther.

Cette substance est particulièrement instable. Il n'est pas possible de la conserver à l'état pur pendant plus de douze heures. Les cristaux incolores deviennent bruns : Ils ne fondent plus et ne sont plus solubles dans les solvants tels que l'eau, l'alcool et l'éther.

Le dosage d'azote montre que cette évolution se fait avec perte d'azote, vraisemblablement sous forme d'ammoniac. Deux dosages de la même substance faits à des moments différents l'un trois heures après la préparation, l'autre après quatre jours ont donné les résultats suivants :

N % après trois heures = 13, 71
N % après quatre jours = 11, 2

Ces chiffres s'éloignent de plus en plus de la valeur théorique qui est de : 14, 73 %.

L'amide de l'acide monovinylacétylène carbonique possède dans sa molécule une triple liaison. Nous avons réalisé la fixation de l'acide chlorhydrique, sur cette liaison acétylénique en utilisant un procédé indirect. En effet, par voie directe, cette réaction est irréalisable

pour deux raisons : tout d'abord, l'amide se polymérise rapidement au cours de la réaction, ensuite elle s'hydrolyse avec facilité en présence d'acide chlorhydrique.

Nous sommes partis du chloropentadiénoate de méthyle que nous avions préparé précédemment et nous avons appliqué à cet ester, la technique de préparation de l'amide telle que nous venons de la décrire.

Nous avons obtenu de fins cristaux blancs fondant à 115° au bloc Maquenne, en donnant immédiatement une résine élastique qui se détruit. Ces cristaux sont moins stables que ceux de l'amide. Ils jaunissent très rapidement, deviennent insolubles en donnant une résine élastique qui durcit avec le temps.

Amides substituées :

Nous avons pensé à faire réagir les amines sur l'ester méthylique dans l'espoir d'obtenir les amides substituées correspondantes. A cet effet, nous avons traité, en solution dans l'éther, l'ester méthylique par des solutions éthérées de méthyl et de diméthylamine. On observe au bout de quelques secondes, la précipitation d'une substance brune, insoluble dans l'éther.

Cependant si nous avons pu constater la réaction il nous a été impossible de purifier les substances obtenues à cause de la rapidité de leur polymérisation.

La triméthylamine ne donne rien dans ces conditions.

CHAPITRE V

Nitrile de l'acide monovinylacétylène carbonique

$$CH^2 = CH - C \equiv C - C \equiv N$$

Nous avons réalisé la sythèse de ce composé par déshydratation de l'amide de l'acide monovinylacétylène carbonique.

Dans son ensemble nous avons utilisé la méthode qu'ont employée Ch. Moureu et J. H. Bongrand [5] pour la préparation de sous azoture de carbone à partir de la butine diamide.

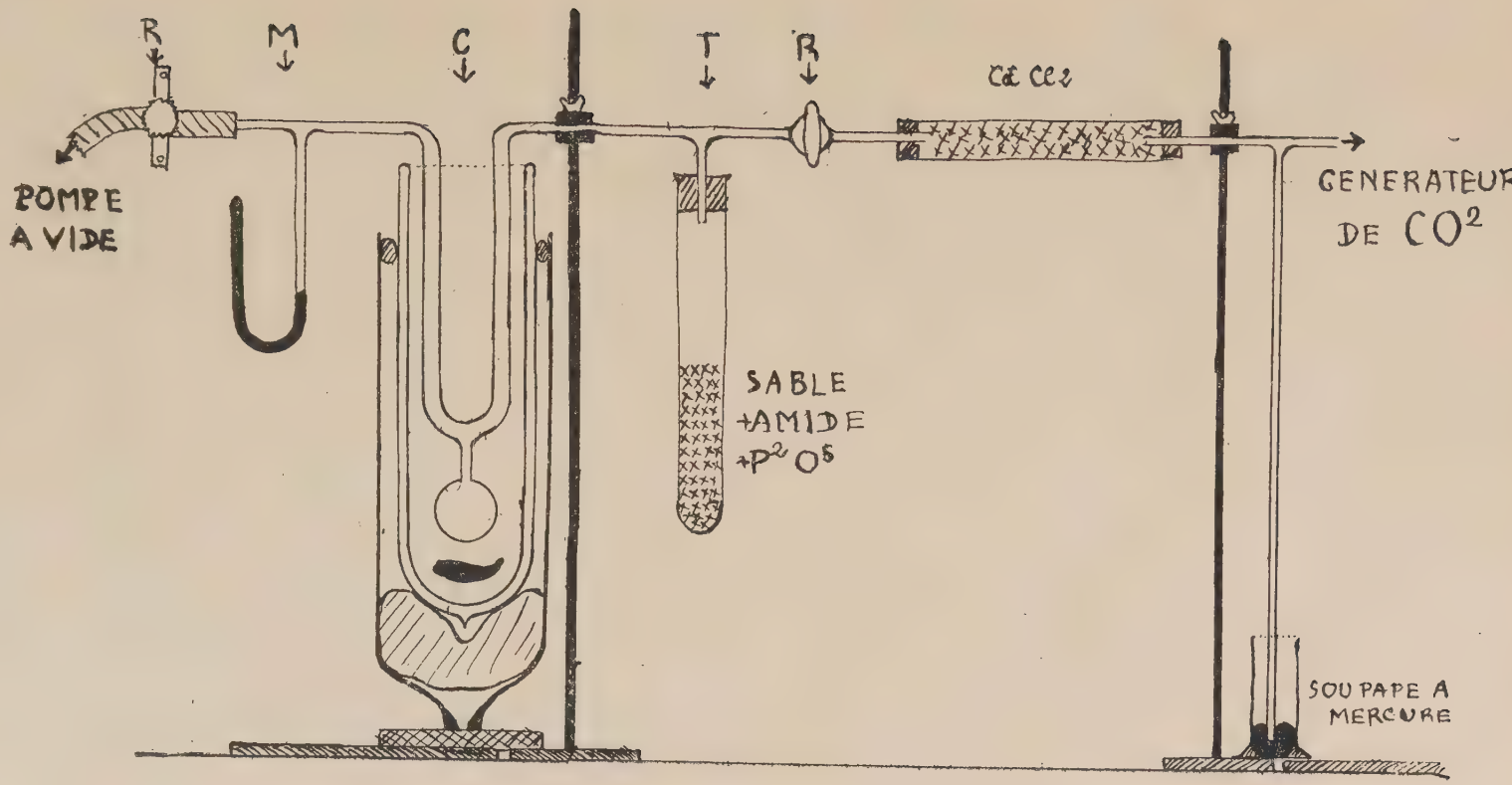
$$CH^2=CH-C \equiv C-CONH^2 \rightarrow CH^2=CH-C \equiv C-C \equiv N + H^2O$$

Synthèse du nitrile de l'acide monovinylacétylène carbonique :

1°) *Appareillage :*

L'appareil (fig. 4) est constitué d'un tube à essai, réuni par un tube T, d'une part avec un condenseur en U en communication avec la pompe à vide, d'autre part avec un générateur de gaz carbonique par l'intermédiaire d'un tube à chlorure de calcium.

Un manomètre M indique la pression dans l'appareil. Un robinet Rl isole l'appareil du générateur à gaz carbonique, et une pince de Mohr P2 de la pompe à vide.


R
M
C
T
R
POMPE
A VIDE
SABLE
+AMIDE
+P2O5
GENERATEUR
DE CO2
SOUPAPE A
MERCURE

2°) *Marche d'une expérience :*

En raison de son instabilité, l'amide doit être préparée peu de temps avant sa déshydratation. L'opération est conduite suivant la technique que nous allons décrire :

Dans un ballon de 50 cc. à col large, on place successivement 650 mmgr. d'amide bien sèche et pulvérisée, 10 gr. de sable et 10 gr. d'anhydride phosphorique. On bouche aussitôt et on agite fortement afin de rendre le mélange homogène. On place celui-ci dans le tube à déshydratation. Puis on fait le vide dans l'appareil. Quand le vide est atteint, on ferme la pince P2 et on laisse rentrer le gaz carbonique en ouvrant lentement P1, puis on referme P1, on ouvre P2 et on fait de nouveau le vide dans l'appareil. On recommence deux à trois fois cette opération.

Finalement, on fait un vide de l'ordre de 3 à 4 mm de mercure. Le condenseur est refroidi à — 78°. On porte alors brusquement le tube contenant le mélange à déshydrater à 200° en le plongeant dans un bain d'huile chauffé au préalable à cette température. On laisse l'expérience se poursuivre durant 5 minutes. Puis on retire le bain d'huile, on ferme P2 et on laisse entrer le gaz carbonique en manœuvrant P1.

En enlevant le vase de Dewar, on aperçoit sur les parois du condenseur un amas de fins cristaux blancs qui ne tardent pas à fondre lorsque le tube revient à la température ambiante. On obtient ainsi à la base du condenseur un liquide incolore qui est le nitrile de l'acide monovinylacétylène carbonique.

Rendement : 150 mmgr. (35 %).

Propriétés générales :

Le nitrile de l'acide monovinylacétylène carbonique est un liquide incolore, fortement lacrymogène. Il cris-

tallise en fines aiguilles qui fondent vers — 10°. Il bout à 20° sous 28 mm de pression.

Indice de réfraction : $n_D^{20} = 1, 488$

Le moment électrique, mesuré en solution dans le benzène se trouve compris entre le moment électrique des nitriles acétyléniques et celui des nitriles saturés :

Me = 3, 98

Le dosage d'azote est un peu faible et correspond à une substance à 98 % de pureté :

N % trouvé : 17, 8

N % calculé : 18, 3

Spectre d'absorption en lumière ultra violette :

Nous avons pensé que le spectre d'absorption à l'état de vapeur dans l'ultra violet, pour une telle substance serait intéressant. Nous avons pris des spectres sous des pressions décroissantes depuis 10 mm. jusqu'à 1/10 mm. (1).

L'examen des spectres nous a montré que le nitrille vinylpropiolique est extrêmement absorbant dans la région examinée (2.200 à 2.750 A). Sous 1/10 mm. le spectre est encore très net.

Les différents spectres comportent tous des bandes assez larges. Sous 1/10 mm., le spectre est particulièrement remarquable car il est formé d'un motif composé, d'une bande intense et de deux ou trois bandes faibles, qui se reproduit trois fois. On aperçoit même faiblement vers 2.180 A l'ébauche d'un quatrième motif.

---

(1) Nous avons utilisé un spectrographe à optique de quartz donnant une longueur utile de spectre de 5 cm. La source de lumière ultra violette était une lampe du type Dunoyer possédant un spectre continu dans l'ultra violet moyen. La cuve d'absorption que nous avons utilisé mesurait 26 cm de long et possédait deux faces parallèles de quartz. Le temps de pose était de l'ordre de 1 minute pour une fente de 1/10 mm.

Spectre d'absorption en lumière ultra violette

de $CH^2 = CH - C \equiv C - C \equiv N$

Pression en mm de Hg	Longueurs d'onde des bandes repérés en A	Intensité
10 mm	2710 — 2740	Forte
	2650	Début absor. continue
4 mm	2715 — 2730	Faible
	2630	Très faible
	2580	Début absor. continue
2 mm	2720	Très faible
	2570	Tres faible
	2480 — 2550	Forte
	2460	Début absor. continue
1 mm	2720	Très faible
	2560	Faible
	2500 — 2540	Forte
	2480 — 2490	Forte
	2450 — 2460	Forte
	2420	Début absor. continue
1/2 mm	2510 — 2540	Très forte
	2490	Faible
	2451 — 2460	Faible
	2435	Faible
	2380 — 2425	Forte
	2355 — 2365	Forte
	2340	Début absor. continue
1/5 mm	2515 — 2540	Forte
	2480 — 2500	Faibles
	2450 — 2460	
	2430 — 2440	
	2390 — 2420	Forte
	2360 — 2370	Faibles
	2335 — 2350	
	2285 — 2315	Forte
	2260 — 2270	Faibles
	2230 — 2250	
	2200 — 2215	
1/10 mm	2510 — 2520	Forte
	2385 — 2405	Forte
	2285 — 2305	Forte
	2200 — 2210	Moyenne

TROISIÈME PARTIE

Carbinols dérivés du Monovinylacétylène

Nous avons étudié les carbinols dans lesquels le ou les radicaux buténine, sont fixés directement sur le carbone porteur de la fonction oxhydrile.

Les alcools des types suivants :

$$CH^2 = CH - C \equiv C - \underset{R}{\overset{}{}}\!\!>\!\!CHOH$$

$$CH^2 = CH - C \equiv C - \underset{R_2}{\overset{R_1}{}}\!\!>\!\!CHOH$$

ont été préparés et étudiés par Wallace Carothers et ses collaborateurs en 1933 [2].

Ces auteurs les ont préparés par l'action des aldéhydes et des cétones soit sur le bromovinylacétylène magnésium, soit sur le monovinylacétylène en présence d'amidure de sodium.

Ils ont étudié une série de composés dans lesquels les radicaux sont :

R	R^1	R^2
CH^3	CH^3	CH^3
C^3H^7	C^2H^5	C^2H^5
C^6H^5 (c)	C^3H^7	C^3H^7
	CH^3	C^8H^{17}
	Cyclopentyl	Cyclopentyl
	cyclohexyl	cyclohexyl
	CH^3	C^6H^5 (c)

Parmi tous ces composés nous avons préparé le diéthylbutènine carbinol de deux manières : tout d'abord, en utilisant le procédé décrit par Wallace Carothers, en faisant agir le bromo vinylacétylène magnésium sur la diéthylcétone, puis en réalisant la condensation de l'ester méthylique de l'acide monovinylacéttylène carbonique sur le bromure d'éthyle magnésium.

Nous avons constaté l'identité des produits obtenus dans chaque préparation et donné ainsi une nouvelle preuve de la constitution de l'ester méthylique de l'acide monovinylacétylène carbonique.

Nous avons complété l'étude des propriétés de ce carbinol.

Enfin nous avons préparé et étudié dans cette série de carbinols, deux composés d'un type assez différent de ceux que nous venons de voir, puisqu'ils ne renferment que des radicaux non saturés, ce sont :

Le dibutènine carbinol : $CH^2 = CH - C \equiv C$ / $CH^2 = CH - C \equiv C$ > $CHOH$

Le tributènine carbinol : $CH^2 = CH - C \equiv C$ / $CH^2 = CH - C \equiv C$ > $C - OH$ / $CH^2 = CH - C \equiv C$

dont nous avons fixé la constitution par l'hydrogénation catalytique.

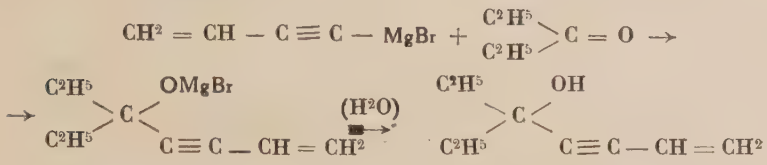
1. — DIÉTHYL BUTÈNINE CARBINOL
(Ethyl 5, nonène 1, ine 3, ol 5)

$$CH^2 = CH - C \equiv C - C(C^2H^5)(C^2H^5)(OH)$$

a) Préparation :

Nous avons préparé cet alcool par les deux procédés suivants :

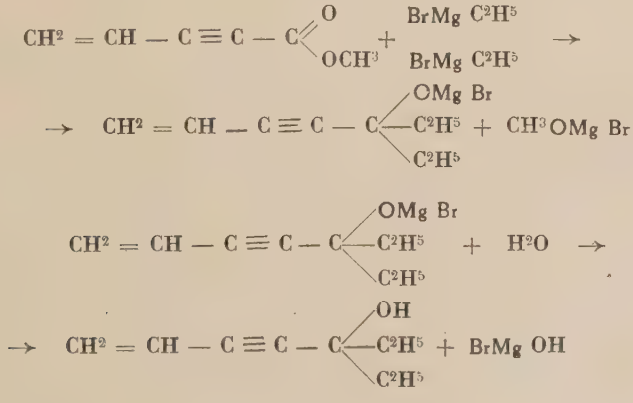
1° *Action de la diéthyl cétone sur le bromovinylacétylène magnésium.*



C'est le procédé décrit par Wallace Carothers. Le bromo vinylacétylène magnésium a été préparé comme précédemment. Nous avons utilisé : 0, 035 mol. de Mg et 0, 04 mol. de diéthylcétone (11 % en excès).

La solution de diéthylcétone dans l'éther anhydre est ajoutée lentement au magnésien. La réaction est assez vive. Quand toute la solution est introduite, on laisse la réaction se poursuivre durant 10 à 15 minutes. La combinaison magnésienne du carbinol reste dissoute dans l'éther. On décompose celle-ci par le mélange de glace et d'acide sulfurique. On extrait à l'éther, on sèche la solution éthérée sur le sulfate de soude puis on chasse l'éther sous vide. On obtient une huile jaune clair à odeur camphrée.

2° *Action de l'ester méthylique du penténinoïque sur le bromure d'éthyl magnésium.*



Nous avons utilisé 0, 02 mol. de Mg. pour 1 gr. d'ester méthylique (0, 009 mol. : 11, 5 % en excès).

L'ester méthylique, dilué dans 10 cc. d'éther est ajouté lentement au magnésium. La réaction est assez vive. Il se forme une combinaison insoluble jaune verdâtre, que l'on décompose par le mélange de glace et de chlorure d'ammonium. L'extrait éthéré est séché sur sulfate de soude. Après évaporation de l'éther sous vide nous avons obtenu 500 mmgr. d'une huile jaune clair à odeur camphrée.

Les liquides obtenus par les deux procédés, ont été distillés sous un vide de 1 mm. La détermination des constantes physiques a montré leur identité.

Le diéthyl butènine carbinol est un liquide incolore à odeur camphrée et pénétrante. Il bout à température ordinaire en se décomposant rapidement. Sous 1 mm. il distille à 56°. Re froidi à — 80° il devient visqueux et n'a pu être obtenu à l'état cristallisé.

Indice de réfraction : $n_D^{20} = 1, 479$
(W. Carothers indique : $n_D^{20} = 1, 480$).

Le diéthyl butènine carbinol, conservé en tube bouché devient peu à peu visqueux et finit par durcir en donnant une résine jaune insoluble dans les solvants usuels.

L'hydrogénation en a été faite par W Carothers avec l'oxyde de platine. Elle conduit au composé saturé. Nous avons effectué cette hydrogénation en utilisant le nickel Raney.

Nous avons opéré comme suit :

158 mmgr. de diéthyl butènine carbinol sont introduits dans une fiole à hydrogénation de 100 cc avec 20 cc d'alcool absolu. On ajoute le nickel Raney provenant de 1/2 gr. d'alliage. Après purge complète de l'appareil, nous avons fixé 61 cc d'hydrogène, le calcul donne pour :

1 molécule d'hydrogène fixée ..... 25, 7 cc
2 — — — ..... 51, 5 cc
3 — — — ..... 77 cc

Nous avons donc fixé 2, 5 molécules d'hydrogène.

Le liquide filtré sur verre fritté n° 3, puis dilué avec 50 cc d'eau, est extrait à l'éther. L'extrait éthéré, séché sur sulfate de soude, est évaporé sous vide. Le résidu huileux est distillé sous 1 mm. Nous avons obtenu ainsi 100 mmgr. d'une substance incolore à odeur camphrée, dont l'indice est :

n_D^{20} : 1, 434

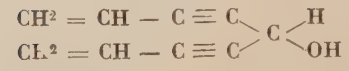
C'est le diéthyl butyl carbinol dont l'indice est :

n_D^{20} : 1, 4360

Nous avons préparé l'allophanate du diéthyl butènine carbinol par la méthode indiquée par Behal (7). Cette préparation consiste à faire passer un courant d'acide isocyanique, dilué avec du gaz carbonique, dans l'alcool pur ou en solution dans l'éther. L'acide isocyanique provient de la dépolymérisation de l'acide cyanurique par la chaleur. Nous avons opéré sur 500 mmgr. de diéthyl butènine carbinol dissous dans 4 à 5 cc d'éther anhydre. Au début la masse s'échauffe et l'éther distille un peu. Puis au bout d'une demi-heure environ, alors qu'une partie de l'éther est évaporée, le liquide se prend en masse. Le magma cristallin est lavé plusieurs fois à l'éther anhydre. Finalement, on fait cristalliser le produit dans l'alcool bouillant. Nous avons obtenu des cristaux blancs qui fondent à 156 — 158°.

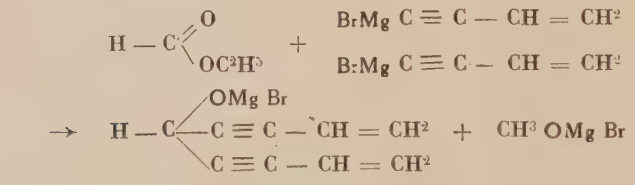
Dosage d'azote : N % trouvé : 11, 85 %
N % calculé : 12, 5 %

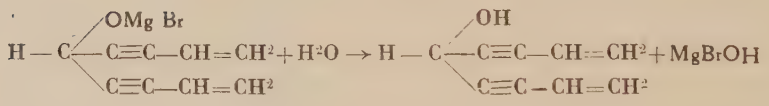
2. — DIBUTÉNYNE CARBINOL
(Nona diène 1-8 diïne 3-6 ol 5)



a) Préparation :

Nous avons obtenu cet alcool par action du formiate d'éthyle sur le bromo vinylacétylène magnésium, suivant la réaction :





Nous avons utilisé :

Mg	= 2, 85	gr.	(2 × 0, 06 mol.)
Bromure d'éthyle	= 14	gr.	(2 × 0, 065 mol.)
M. V. A.	= 10	cc	(2 × 0, 07 mo.)
Formiate d'éthyle	= 3, 7	gr.	(0, 05 mol.)

Le bromo vinylacétylène magnésium est préparé comme précédemment. Le formiate d'éthyle dissous dans l'éther anhydre est ajouté lentement au magnésium. La réaction est vive. Quand elle est achevée, on décompose la combinaison par le mélange de glace et d'acide sulfurique. On extrait trois fois par 125 cc d'éther l'extrait éthéré est séché sur le sulfate de soude puis évaporé sous vide. Le résidu est une huile brune qui cristallise

facilement en longues aiguilles. Les cristaux ont été essorés sur papier filtre, puis cristallisés dans le benzène et l'éther de pétrole.

b) Propriétés générales :

Le dibuténine carbinol est un solide cristallisé en longues aiguilles incolores, fondant à 54°.

Il se décompose quand on essaie de le distiller sous pression normale. Il possède la propriété, remarquable pour une telle substance de se sublimer avec grande facilité sous vide ; ce qui nous a permis d'obtenir un alcool très pur.

Le dispositif utilisé pour réaliser la sublimation est très simple :

Le carbinol est placé dans un tube scellé, dans lequel on fait un vide de 1 mm. de mercure.

Ce tube est maintenu dans sa partie inférieure à 46° par une jaquette thermostatique de vapeurs de sulfure de carbone. La partie supérieure est refroidie par un serpentin de plomb dans lequel circule de l'eau provenant du réfrigérant (température = + 20°). L'appareil a été maintenu en fonctionnement durant 48 heures. Au bout de ce temps, une partie de l'alcool était sublimée en magnifiques aiguilles de deux à trois centimètres de longueur, déposées sur les parois dans le haut du tube. Dans le bas est demeuré l'alcool impur et polymérisé.

Le dibuténine carbinol est insoluble dans l'eau. Il est très soluble dans l'alcool, le benzène, l'éther de pétrole.

Le poids moléculaire a été déterminé par cryométrie dans le benzène. Cette mesure a été menée rapidement, car l'alcool se polymérise avec grande facilité et absorbe l'oxygène de l'air.

Poids moléculaire trouvé aussitôt après la préparation ..... = 138, 8

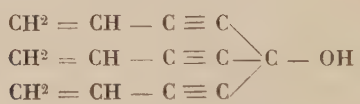
Poids moléculaire trouvé après 12 heures ..... = 140
Poids moléculaire calculé ..... = 132

Le dibuténine carbinol est un corps instable qui fixe facilement l'oxygène de l'air en donnant un polymère brun, insoluble dans les principaux solvants usuels. Ce produit oxydé est explosif. Il détone par le choc et déflagre quand on le chauffe brusquement. La température de décomposition brutale se trouve aux environs de 165-170°. Cependant, si on le chauffe pendant quelques minutes à 140°, il ne déflagre plus par élévation ultérieures de la température, il brûle alors normalement.

L'alcool projeté dans l'acide nitrique fumant se décompose violemment avec flammes.

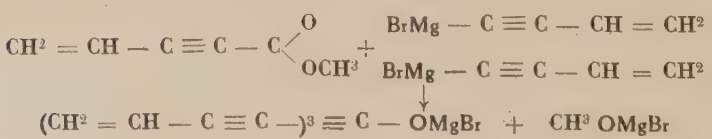
L'acide isocyanique fournit un allophanate qui se présente sous la forme de fins cristaux blancs, insolubles dans l'éther et l'alcool. Cet allophanate se décompose quand on essaie de le fondre au bloc maquenne.

3. — TRIBUTENYNE CARBINOL
(Butènyne 5, nona diène 1-8, diine 3-6 ol 5)



a) Préparation :

Nous avons obtenu cet alcool par action du bromovinylacétylène magnésium sur l'ester méthylique du penténinoïque suivant la réaction :



$$(CH^2 = CH - C \equiv C -)^3 \equiv C - OMgBr + H^2Q$$

$$(CH^2 = CH - C \equiv C)^4 \equiv C - OH + MgBrOH$$

Nous avons opéré comme suit :

Dans la solution éthérée du bromo vinylacétylène magnésium obtenue, comme précédemment à partir de 0, 96 gr de Mg (0, 04 mol) 4, 9 de bromure d'éthyle (0, 045 mol.), 4 cm³ de monovinylacétylène et maintenue à 0°, nous avons ajouté lentement une solution éthérée de vinylacétylène carbonate de méthyle (2 gr. — 0, 018 mol.).

La réaction n'est pas très vive. Le milieu réactionnel se colore peu à peu en brun et la combinaison magnésienne se sépare sous forme d'un liquide visqueux. Nous avons poursuivi la réaction durant environ 1/2 heure.

La combinaison est décomposée par la glace et le chlorure d'ammonium.

Par extraction à l'éther nous avons obtenu 1. 600 mmgr. d'une huile couleur brun clair à odeur épicée et aromatique. Ce qui correspond à un rendement de 49 % en produit brut (3, 27 grs théorique).

Le tributéninecarbonal se décompose quand on essaie de le distiller sous vide (1 mm) — (décomposition brutale vers 80°).

Nous n'avons jamais pu obtenir cet alcool dans un grand état de pureté à cause de sa grande instabilité.

L'acide isocyanique a fourni un allophanate qui est constitué par de microcristaux. Ces cristaux jaune clair sont très peu solubles dans les solvants ordinaires. Ils se décomposent quand on essaie de les fondre et de plus ils ne se conservent pas, ils deviennent rapidement brun en quelques heures.

Nous avons déterminé la constitution du trubuténine carbinol par l'hydrogénation catalytique en présence de nickel Raney.

Nous avons utilisé 700 mmgr. de carbinol et de nickel

provenant de 1 gr d'alliage Raney. Le solvant était l'alcool absolu. Nous avons constaté l'absorption de 300 cc d'hydrogène au lieu des 770 cc théoriques.

Le liquide filtré sur un entonnoir en verre fritté n° 3, est évaporé sous vide. Le résidu est distillé sous 1 mm. Nous avons pris les constantes suivantes sur la fraction moyenne du distillat :

Eb./1 mm. : 85-88°
F : + 18°
n_D^{20} : 1, 4448

Ce produit s'identifie par ces constantes avec le tributylcarbinol préparé par Bourgam [8] dont les constantes sont :

Eb./10 mm. : 120°
F : + 20°
n_D^{20} : 1, 4448

QUATRIÉME PARTIE

Cétimines dérivées du Monovinylacétylène

PARTIE THÉORIQUE :

La réaction d'un nitrile sur un magnésien conduit à la combinaison magnésienne du type suivant :

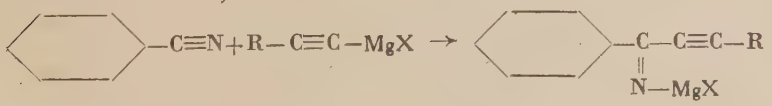
$$R - C \equiv N + R' MgX \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> C = N - MgX$$

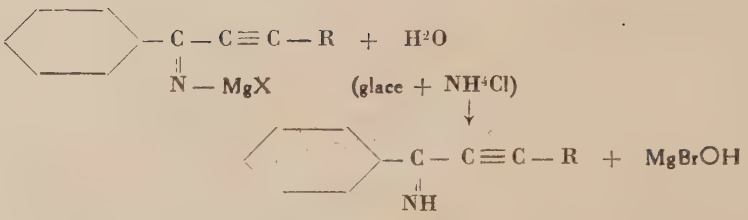
La décomposition ménagée d'une telle combinaison, fournit comme l'ont montré MM. MOUREU et MIGNONAC [9] à une imine dont la stabilité dans la généralité des cas est suffisante pour permettre de l'isoler. Par ce procédé, ces auteurs ont préparé les cétimines des types suivants :

$$\begin{matrix} R - C - Ar \\ \| \\ NH \end{matrix} \qquad (I)$$

$$\begin{matrix} Ar - C - Ar \\ \| \\ NH \end{matrix} \qquad (II)$$

Les imines du type 1 possédant le radical R acétylénique ont été étudiées par MM. MIGNONAC et JIROU [10]. Le magnésien de l'acétylène ainsi que celui du phénylacétylène, les ont conduits à des substances polymérisées mais qui présentent encore le caractère basique des imines :





Il était intéressant de reprendre cette condensation en l'appliquant au magnésien du monovinylacétylène et d'essayer ainsi d'obtenir des imines possédant une liaison acétylénique conjuguée avec une liaison vinylique.

Nous avons utilisé comme nitrile, le benzonitrile afin d'essayer de stabiliser le plus possible la molécule d'imine par la présence du radical phényle.

Partie expérimentale :

a) *Dérivé magnésien du monovinylacétylène :*

Cette préparation a été conduite selon la technique que nous avons déjà décrite plus haut.

b) *Condensation du magnésien du monovinylacétylène avec le benzonitrile :*

On introduit en agitant, la quantité théorique de benzonitrile (1/3 mol.) dissoute dans son volume d'éther. Le liquide se sépare en deux couches. La réaction étant lente à se produire nous avons chauffé le mélange à reflux durant plusieurs heures. La couche inférieure se colore peu à peu en brun et devient visqueuse. Après quatre heures de chauffage, on laisse revenir à température ordinaire ; on décante l'éther surnageant et on lave la combinaison magnésienne à l'éther anhydre. Puis on chasse l'éther sous vide à température ordinaire. On obtient dans ces conditions, une poudre ocre jaune. On

décompose ce complexe, suivant la technique indiquée par MM. Moureu et Mignonac en le projetant par petites portions dans un mélange de glace et de chlorure d'ammonium (— 15°). Dès qu'il arrive en contact avec le milieu de décomposition ce complexe change de teinte et passe de l'ocre jaune au rouge. On extrait à l'éther. L'extrait éthéré obtenu, coloré en rouge foncé, est séché rapidement sur le sulfate de soude. Il dégage de l'ammoniac, ce qui laisse supposer qu'il contient une cétimine.

c) *Séparation de l'imine :*

Nous avons utilisé deux procédés pour effectuer cette séparation :

1°) Nous avons mis à profit la faible solubilité de l'imine dans l'éther de pétrole. A la solution éthérée, nous avons ajouté une quantité équivalente d'éther de pétrole. L'imine précipitée est séparée par centrifugation. On la lave à l'éther de pétrole, et on la sèche sous vide.

2°) En ajoutant une solution éthérée d'acide oxalique (10 %) à la solution de cétimine, on obtient un précipité brun d'oxalate. Celui-ci est séparé par centrifugation, lavé à l'éther anhydre et mis en suspension dans le même solvant. Dans cette suspension, on fait passer un courant de gaz ammoniac sec pendant environ deux heures. L'oxalate d'ammonium est séparé par filtration. La solution rouge est évaporée ; il reste comme résidu une poudre brun rouge.

d) *Propriétés de l'imine :*

L'imine que nous avons obtenue présente une stabilité remarquable, tout à fait comparable à celle de l'imine obtenue par MM. Mignonac et Jirou avec le dérivé magnésien de l'acétylène.

Elle ne s'hydrolyse pas, ne réagit pas avec l'anhydride acétique et ne dégage pas d'ammoniac.

Poids moléculaire :

Les mesures cryométriques, en solution benzénique, faites sur l'imine, aussitôt après sa préparation, nous ont montré que nous avions à faire à un dimère.

m. cétimine : 0, 25 gr.
m. benzène : 8, 86 gr.
dt ..... : 0, 48°.
P. M. trouvé : 310
P. M. calculé : 155

Cependant la polymérisation évolue. Une solution éthérée et limpide de cétimine, laisse déposer après quelques jours, une poudre brun rouge.

La substance précipitée est soluble dans le benzène, et nous avons pu constater que son poids moléculaire était assez élevé :

m. cétimine : 0, 18 gr.
m. benzène : 8, 34
dt ..... : 0, 18°
P. M. trouvé : 605

La cétimine que nous avons obtenue sous forme d'un dimère possède une odeur faible rappelant un peu l'odeur des cétones aromatiques. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acide acétique et insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole.

Les polymères supérieurs sont totalement insolubles dans l'éther. Ils sont solubles dans l'alcool et le benzène.

Le dimère se décompose quand on essaie de le fondre.

Nous avons fait le spectre d'absorption d'une solution éthérée de cétimine sous diverses épaisseurs, en lumière visible. Le spectre est absolument continu.

Dosage d'azote :

Le dosage d'azote de l'imine que nous avons obtenue est assez faible. L'écart constaté entre les résultats et les chiffres calculés se retrouve par la suite dans les sels de la cétimine.

Moyenne de 3 dosages :

N % ..... : 7, 28
N % calculé : 9, 03 %

Les polymères élevés qui se forment avec le temps soumis à l'analyse ont fournit sensiblement le même résultat.

N % ..... : 7, 56

Hydrogénation :

Dans l'espoir d'obtenir des composés saturés et des amines nous avons entrepris d'hydrogéner le dimère :

L'hydrogénation catalytique en présence de nickel Raney nous a fourni un résultat négatif.

Le mélange de sodium et d'alcool absolu nous conduit à une substance jaune clair possédant une odeur différente de celle de l'imine.

Mais dans cette opération, la plus grande partie du produit se résinifiant, nous n'avons pas poursuivi l'étude de cette substance jaune que nous n'avons obtenu qu'en très faible quantité.

Oxydation de l'imine :

L'oxydation acétochromique menée dans le but d'établir la constitution des polymères nous a fourni des résines et une faible quantité d'acide benzoïque.

e) *Oxalate de cétimine :*

La préparation d'une solution éthérée de cétimine a

été conduite selon la technique indiquée plus haut, à partir de 1/12, 5 de mol. de magnésium.

Nous avons ajouté à cette solution, bien séchée au préalable sur le sulfate de soude, une solution d'acide oxalique anhydre dans l'éther. Il se précipite un corps jaune chamois qui vire presque aussitôt en rouge. Après avoir séparé par centrifugation, lavé deux fois à l'éther et séché sous vide nous avons obtenu : 9 gr. d'oxalate, sous forme d'une poudre amorphe ocre rouge.

L'analyse de cette substance a donné les résultats suivants :

Dosage d'azote :

Moyenne de 6 dosages.

N % trouvé : 3, 88
N % calculé : 5, 71

Dosage d'acide oxalique (1).

m oxalate .... : 1, 022 gr.
m CO^3Ca ..... : 0, 350 gr.
$(COOH)^2$ trouvé : 30, 8 %

$(COOH)^2$ calculé pour Oxalate acide : 36, 7 %
Oxalate neutre : 22, 5 %

L'oxalate obtenu par le procédé que nous venons de décrire est soluble dans l'alcool, le benzène, l'acide acétique. Il est insoluble dans l'éther et l'eau. Il charbonne quand on essaie de le fondre. C'est une substance stable qui ne s'hydrolyse pas même en solution hydroalcoolique à chaud en présence d'acides dilués.

---

(1) On chauffe 3 heures à reflux, l'oxalate finement pulvérisé avec de l'alcool à 40° et de la potasse aqueuse à 20° Bé. Nous avons utilisé à titre indicatif pour 1 gr. d'oxalate : Eau = 50 cc ; Alcool à 95° = 35 cc ; potasse à 20° = 10 cc. On dilue, on filtre et on dose l'ion C204 = dans le filtrat en le précipitant sous forme d'oxalate de calcium.

f) *Chlorhydrate de cétimine :*

Pour préparer cette substance, nous avons utilisé la méthode mise au point par MM. Mignonac et Jirou [10], qui consiste à décomposer l'azotobromomagnésien par une solution de chlorure de sodium contenant de l'acide chlorhydrique et refroidie à — 10°.

Appliqué à notre imine, ce procédé nous a fourni un dérivé brun foncé, spongieux, que nous avons séparé du milieu de décomposition par essorage rapide. Desséché sous vide sulfurique, ce composé a l'aspect d'une poudre amorphe brune.

Le rendement de cette préparation est très mauvais car le chlorhydrate une fois précipité commence à se décomposer immédiatement et sa séparation par essorage entraîne de grosses pertes.

Nous avons effectué les dosages suivants :

Dosage d'azote :

N % trouvé .. : 5, 30
N % calculé .. : 7, 30

Dosage de chlore :

m chlorhydrate : 9, 2 mmgr.
m Ag Cl ..... : 7. 5 mmgr.
Cl % trouvé .. : 20 %
Cl % calculé .. : 19, 5 %

Tel que nous l'avons obtenu, ce chlorhydrate est soluble dans l'alcool et insoluble dans le benzène et l'éther.

Les résultats analytiques obtenus au cours de l'étude que nous avons faite sur la substance résultant de l'action du bromo vinylacétylène magnésium sur le benzonitrile, sont parfois éloignés des valeurs théoriques. De plus, ces résultats diffèrent d'un essai à l'autre, tout en se maintenant autour d'une valeur moyenne.

Nous avons tenté d'isoler l'imine en passant par l'oxalate. Mais si nous avons constaté qu'un sel pouvait être obtenu, celui-ci ne correspondait pas à un oxalate d'imine pur. Les mêmes résultats ont été obtenus en essayant d'isoler l'imine sous forme de chlorhydrate.

Nous supposons que dans les conditions où nous avons effectué la décomposition de l'azoto bromo magnésien (en présence d'eau et de chlorure d'ammonium) il y a eu hydrolyse partielle de l'imine et que la cétone formée a dû donner avec l'imine des copolymères. La présence de cétone dans le produit polymérisé obtenu permettrait d'expliquer les résultats trop faibles pour l'azote, l'acide oxalique et sensiblement exact pour le chlore dans le produit résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'imine ; ce dernier ne serait pas un chlorhydrate mais corespondrait à la fixation d'une molécule d'acide chlorhydrique sur l'imine ou la cétone.

Cette conception d'un copolymère serait également justifiée par le fait que nous n'avons pu isoler la cétone par hydrolyse de l'azoto bromo magnésien ou de l'imine.

En résumé, si cette dernière étude ne nous a pas permis d'isoler la phényl buténine imine et la phényl buténine cétone, elle nous a conduit à montrer que de telles substances donnent très facilemeent des produits de polymérisation.

Conclusions

Nous nous sommes proposés au début de ces travaux d'étudier de nouveaux dérivés du monovinylacétylène. Le premier problème à résoudre était donc de préparer celui-ci en quantités suffisantes.

Nous avons repris le procédé de NIEWLAND en utilisant la technique décrite par MM. MIGNONAC et CIQUIER. Nous avons modifié cette méthode de préparation en rendant l'appareil entièrement automatique, ce qui a réduit la surveillance au strict minimum, et a permis d'augmenter de trois à quatre fois le rendement en monovinylacétylène par rapport à la quantité de catalyseur utilisée.

En possession du monovinylacétylène, nous avons entrepris l'étude de quelques uns de ses dérivés. Les principaux résultats obtenus au cours de ce travail peuvent se résumer ainsi :

1° La décomposition par l'eau de la combinaison magnésienne obtenue par action du gaz carbonique sur le bromo vinylacétylène magnésium, nous a fourni l'acide monovinylacétylène carbonique impur tel que l'ont décrit W. CAROTHERS et ses collaborateurs. Nous avons montré que les difficultés de purification étaient liées à la formation d'un azéotrope : eau-acide. C'est à un tel azéotrope que correspondait le produit décrit par W. CAROTHERS.

Nous sommes parvenus à obtenir l'acide monovinylacétylène carbonique dans un grand état de pureté et nous avons fixé ses principales constantes physiques.

De plus, nous avons étudié les sels de calcium et d'argent.

2° — L'acide monovinylacétylène carbonique, nous a servi de point de départ pour la synthèse de substances nouvelles. Par fixation d'une molécule d'acide chlorhydrique sur l'acide monovinylacétylène carbonique nous avons obtenu le chloropentadiènoïque. La fixation du brome sur ce dernier nous a conduits au dérivé dibromé correspondant.

Nous avons mis au point la préparation de l'ester méthylique de l'acide monovinylacétylène carbonique et démontré sa constitution par hydrogénation catalytique.

Cet ester méthylique nous a conduits par action de l'ammoniac, à la vinylpropiolamide et la déshydratation de cette amide par l'anhydride phosphorique nous a fourni le nitrile de l'acide monovinylacétylène carbonique.

Nous avons entrepris pour chacune de ces substances une étude des propriétés générales.

3° — Nous avons repris la synthèse du diéthylbutènine carbinol par le procédé décrit par W. Carothers et aussi par un nouveau procédé, à partir de l'ester méthylique, de l'acide monovinylacétylène carbonique. Nous avons constaté l'identité des substances obtenues.

Par la condensation du bromo-vinylacétylène magnésium avec le formiate d'éthyle et le vinylacétylène carbonate de méthyle, nous avons réalisé la synthèse de deux substances nouvelles ne renfermant que des radicaux non saturés : le dibutènine carbinol et le tributènine carbinol.

4° — Nous avons étudié le produit de la réaction du bromo-vinylacétylène magnésium sur le benzonitrile.

La phényl butènine cétimine prévue par la réaction théorique, n'a pu être isolée à l'état libre en raison de sa facilité de polymérisation.

Les résultats que nous avons obtenus ont pu être expliqués en admettant la copolymérisation de l'imine formée avec la cétone provenant de son hydrolyse partielle, impossible à éviter dans les conditions où nous avons opéré.

Nous avons montré que le polymère obtenu possédait un caractère basique et nous en avons préparé l'oxalate et le chlorhydrate.

Au cours de ce travail, nous avons eu l'occasion d'isoler les produits suivants :

$CH^2 = CH - C \equiv C - COOH$;
F = + 14 ; Eb/1 mm = 75 — 77° ; n_D^{20} = 1,508 ;
d_{20} = 1, 077

$CH^2 = CH - CCl = CH - COOH$;
F = + 90°

$CH^2 = CH - C \equiv C - COOAg$;

$(CH^2 = CH - C \equiv C - COO)^2 Ca$;

$CH^2 = CH - C \equiv C - COOCH^3$;
Eb/1 mm = 25 — 30° ; n_D^{20} = 1,474 ;
d_{20} = 0,984

$CH^2 = CH - C \equiv C - CONH^2$;
F = 141 — 143°

$CH^2 = CH - C \equiv C - C \equiv N$;
F = — 10° ; Eb/28 mm = + 20° ; n_D^{20} = 1, 488

$(CH^2 = CH - C \equiv C)^2 - CHOH$;
F = + 54°

$(CH^2 = CH - C \equiv C)^3 - C - OH$;

Index Bibliographique

[1] Neiwland (J. A.), Calcott (W. S.), Downing (F. B.), Carter (A. S.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, 53, p. 4197-4202.

[2] Carothers (W.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1094-6, 1933.

[3] Mignonac (G.) et Vanier de St-Aunay (R.). — *C. R.*, 1929, 188, p. 959.

[4] Mignonac (G.) et Ciquier (J.). — *Thèse Doct. Université Toulouse*, 1944.

[5] Moureu (Ch) et Bongrand (J. Ch.). — *Annales de chimie*, X-IV, 1920 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1909, T. V, p. 846.

[6] Mignonac (G.) et Fourcade (R.). — *Thèse Doct. Université Toulouse*, 1946.

[7] Behal. — *Bull. Soc. Chim.*, 1919, 345-478.

[8] Bourgam. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 33-114, C 1924, II, 1933.

[9] Moureu (Ch.), Mignonac (G.). — *C. R.*, 1913, p. 156, p. 1801.

[10] Mignonac (G.), Jirou. — *Thèse Doct. Université Strasbourg*, 1930.

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

La Diffraction électronique et son application à la Chimie organique

Vu et approuvé :
Toulouse, le 7 Janvier 1948

Le Doyen de la Faculté des Sciences
G. DUPOUY.

Vu et permis d'imprimer :
Toulouse, le 8 Janvier 1948

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université
Paul DOTTIN.

L'Imprimerie de l'Anjou — Angers — Dépôt légal 2e trimestre 1948, n° 115